

SÉRIE A, n° 735.

N° D'ORDRE : 1505.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Gustave VAVON

AGRÉGÉ-PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1^{re} THÈSE. — RÉDUCTIONS CATALYTIQUES EN PRÉSENCE DE NOIR
DE PLATINE. APPLICATION A LA TRANSFORMATION
EN ALCOOLS DES ADÉHYDES ET DES CÉTONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *17 Mai* 1913 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... . *Président.*

COTTON..... . } *Examineurs.*

LESPIEAU..... . }

TOULOUSE

IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE ÉDOUARD PRIVAT

14, RUE DES ARTS (SQARE DU MUSÉE)

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RÉDUCTIONS CATALYTIQUES

EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE

APPLICATION

A LA TRANSFORMATION EN ALCOOLS DES ALDÉHYDES
ET DES CÉTONES.

SÉRIE A, n° 735.

N° D'ORDRE : 1505.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Gustave VAVON

AGRÉGÉ-PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1^{re} THÈSE. — RÉDUCTIONS CATALYTIQUES EN PRÉSENCE DE NOIR
DE PLATINE. APPLICATION A LA TRANSFORMATION
EN ALCOOLS DES ADÉHYDES ET DES CÉTONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *17 Mai* 1913 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... . *Président.*

COTTON..... . } *Examineurs.*
LESPIEAU..... . }



TOULOUSE

IMPRIMERIE ET LIBRAIRIE ÉDOUARD PRIVAT

14, RUE DES ARTS (SQUARE DU MUSÉE)

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Prof.* Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Doyen honoraire... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Professeurs honor. } Ch. WOLF.
J. RIBAN.

Professeurs..... LIPPMANN..... Physique.
BOUTY..... Physique.
BOUSSINESQ..... Physique math. et calcul des probabilités.
PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Y. DELAGE..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Gaston BONNIER..... Botanique.
DASTRE..... Physiologie.
KÖENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN..... Géographie physique.
GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER..... Chimie organique.
JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET..... Physique (Enseignement P. C. N.).
WALLERANT..... Minéralogie.
ANDOYER..... Astronomie.
PAINLEVÉ..... Mécanique rationnelle.
HAUG..... Géologie.
HOUSSAY..... Zoologie.
H. LE CHATELIER..... Chimie.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
Mme P. CURIE... Physique générale.
GAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie.
Emile BOREL... Théorie des fonctions.
MARCHIS..... Aviation.
Jean PERRIN... Chimie-physique.
G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
H. ABRAHAM... Physique.
MATRUCHOT..... Botanique.
CARTAN..... Calcul différentiel et calcul intégral.
Cl. GUICHARD... Mathématiques générales.
N..... Application de l'analyse à la géométrie.
N..... Histologie.

Professeurs-adj.... PUISEUX..... Mécanique et astronomie.
LEDUC..... Physique.
MICHEL..... Minéralogie.
HÉROUARD..... Zoologie.
Léon BERTRAND.. Géologie.
Rémy PERRIER.. Zoologie (Enseignement P. C. N.).
MOLLIARD..... Physiologie végétale.
COTTON..... Physique.
LESPIEAU..... Chimie.
GENTIL..... Pétrographie.
SAGNAC..... Physique (Enseignement P. C. N.).
PEREZ..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)

Secrétaire,..... D. TOMBECK,

A MES PARENTS

A MONSIEUR LESPIEAU

*Hommage de respectueuse
reconnaissance.*

RÉDUCTIONS CATALYTIQUES

EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE

APPLICATION

A LA

TRANSFORMATION EN ALCOOLS DES ALDÉHYDES
ET DES CÉTONES.

INTRODUCTION

Depuis les remarquables travaux de MM. Sabatier et Senderens sur leur méthode générale d'hydrogénation en présence de métaux divisés, de nombreux chimistes ont étudié et mis en œuvre les merveilleuses propriétés de ces catalyseurs et enrichi ainsi tous les chapitres de la chimie. Mais quelque féconde que soit la méthode de MM. Sabatier et Senderens, elle échoue parfois à cause de sa trop grande puissance : la réduction s'effectue jusqu'au bout, sans permettre l'arrêt aux composés intermédiaires ; c'est ainsi qu'on ne peut songer à l'employer pour préparer les alcools aromatiques à partir des aldéhydes, car, dépassant le but, elle conduit directement aux carbures correspondants. D'autre part, la température relativement élevée où se font ces réductions peut, pour certains

corps à structure fragile, à constitution peu stable, amener des isomérisations, des décompositions.

L'hydrogénation à froid en présence de platine ou de palladium constitue un procédé puissant aussi, mais plus doux, qui convient spécialement dans les cas où, comme pour les terpènes, les isomérisations sont fréquentes et faciles, ou encore lorsqu'on veut s'arrêter avant le terme ultime de la réduction.

Dans cette méthode, le métal est employé soit sous forme de noir, soit à l'état colloïdal. La réduction s'effectue à l'aide d'un courant d'hydrogène, ou mieux par agitation du corps et du catalyseur dans une atmosphère de ce gaz, qui est remplacé au fur et à mesure de son absorption.

On savait depuis longtemps que l'hydrogène est rendu plus actif par le platine ou le palladium divisés. Dès 1838, Kuhlmann⁽¹⁾ montre que les oxydes d'azote sont réduits par l'hydrogène en présence de platine pour donner de l'ammoniaque ; de même Debus⁽²⁾, en 1863, obtient de la méthylamine à partir de l'acide cyanhydrique ; en 1874, de Vilde⁽³⁾ réalise, avec le platine, l'hydrogénation à froid de l'éthylène, du propylène, de l'acétylène.

Mais, à vrai dire, ce n'est qu'à la suite des travaux de MM. Sabatier et Senderens qu'on entreprend d'une façon systématique l'étude des hydrogénations à froid en présence de platine et de palladium divisés.

Les premiers chimistes qui s'occupèrent de ce problème sont : Fokin en Russie, Paal et ses élèves en Allemagne.

Fokin emploie plus spécialement le platine et le palladium sous forme de noir. Ses travaux, dont les premiers remontent à 1906⁽⁴⁾, sont présentés dans un mémoire d'ensemble publié en 1908⁽⁵⁾. Il hydrogène en particulier de nombreux acides

1. Kuhlmann, *Comptes rendus*, 1838, t. XVII, p. 1107.

2. Debus, *J. of Ch. Soc.*, 1863, p. 249.

3. De Vilde, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1874, t. VII, p. 352.

4. Fokin, *Journ. Ph. Ch. russe*, t. XXXVIII, p. 855.

5. *Ibid.*, t. XL, p. 276.

éthyléniques : acides crotonique, undécylénique, oléique, sorbique, maléique, citraconique, itaconique, aconitique, cinnamique, qui tous se transforment aisément en produits saturés. Les corps éthyléniques à point d'ébullition peu élevé, comme l'amyène, l'aldéhyde crotonique, n'absorbent l'hydrogène que très lentement. Le noyau benzénique n'est pas réduit. Il résulte des travaux de cet auteur que le platine est plus actif que le palladium, car, même à 100°, ce dernier donne une absorption moins rapide que le platine à 20°. Fokin employa aussi ces métaux à l'état colloïdal, mais l'étude et l'emploi du palladium colloïdal furent surtout l'œuvre de Paal et ses élèves ⁽¹⁾.

Ce catalyseur est préparé en réduisant par l'hydrogène ou l'hydrazine le chlorure palladeux en présence de protalbate ou de lysalbate de soude, qui sert de support au métal. A l'aide de ce palladium, Paal réduit d'abord la nitrobenzine en aniline, puis les acides maléique, fumarique, cinnamique en acides malique et phénylpropionique. Il hydrogène ensuite l'acide oléique et divers corps gras (huiles d'olive, de ricin, de croton, de foie de morue).

En 1908, Willstätter ⁽²⁾, à l'aide du noir de platine, réduit l'acide oléique, le phytène, l'alcool oléique, l'alcool érucique, le géraniol, le phytol à l'état de composés saturés. L'acide benzoïque, avec de médiocres rendements il est vrai, est transformé en acide hexahydrobenzoïque.

Willstätter, en collaboration avec Mayer ⁽³⁾, étudie également la réduction de la cholestérine.

En 1909, M. Lespieau et moi ⁽⁴⁾ fîmes la synthèse de l'acide subérique par hydrogénation, en présence de platine, de l'octadi-ine-di-oïque, corps que M. Lespieau avait obtenu en fixant du gaz carbonique sur le magnésien du dipropargyle.

1. Paal et Gerum, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1907, t. XL, p. 2209; t. XLI, p. 2273. — Paal et Roth, *ibid.*, 1908, t. XLI, p. 2282; t. XLII, p. 1541. — Paal et Gerum, *ibid.*, 1909, t. XLII, p. 1553.

2. Willstätter, *ibid.*, 1908, t. XLI, p. 1475.

3. Willstätter et Mayer, *ibid.*, 1908, t. XLI, p. 2199.

4. Lespieau et Vavon, *Comptes rendus*, 1909, t. CXLVIII, p. 1331.

Peu après ⁽¹⁾, j'appliquais cette méthode à l'étude des terpènes, pensant qu'un tel procédé de réduction pouvait être précieux dans une série où les corps se racémisent et s'isomérisent si facilement, soit sous l'influence de la chaleur, soit au contact des agents chimiques comme les bases et les acides.

Je montrai que les pinènes α et β donnent, par fixation de deux atomes d'hydrogène, le même carbure saturé $C^{10}H^{18}$, et que, si les différentes fractions obtenues par la distillation de l'essence de térébenthine française présentent des propriétés physiques variables (en particulier des pouvoirs rotatoires très différents), elles conduisent, par réduction, au même pinane de pouvoir rotatoire sensiblement constant.

Je montrai, d'autre part, que le limonène fixe 4 atomes d'hydrogène et qu'en arrêtant l'opération au moment convenable, on peut obtenir le carvomenthène $C^{10}H^{18}$. C'est là, je crois, le premier exemple d'une hydrogénation qui se fasse en plusieurs phases et au cours de laquelle on puisse, sans modifier les conditions de l'expérience, obtenir à volonté les corps intermédiaires. J'aurai, dans la suite de ce travail, l'occasion de revenir plusieurs fois sur ce point.

Tandis que j'effectuais ces recherches, d'autres chimistes poursuivaient également l'étude de ce procédé d'hydrogénation.

Skita ⁽²⁾ modifie la préparation du palladium colloïdal et le rend plus robuste en remplaçant le protalbate de Paal par la gomme arabique. Seul ⁽²⁾ ou en collaboration avec Ritter ⁽³⁾, il réduit plusieurs aldéhydes ou cétones non saturées : citral, oxyde de mésityle, phorone ; pour ces deux derniers corps, les auteurs, en faisant varier la pression de l'hydrogène, arrivent à préparer soit la cétone saturée, soit l'alcool correspondant.

Au laboratoire de M. Lespieau, M. Fournier ⁽⁴⁾ réduit, en

1. Vavon, *Comptes rendus*, 1909, t. CXLIX, p. 197, et 1911, t. CLII, p. 1675.

2. Skita, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1909, t. XLII, p. 1627.

3. Skita et Ritter, *ibid.*, 1910, t. XLIII, p. 3393.

4. Fournier, *Bul. Soc. Ch.*, 1910, 4^e sér., t. VII, p. 23.

présence de noir de platine, l'aldéhyde crotonique qui lui donne un mélange d'aldéhyde et d'alcool butyliques, l'eugénol, l'isoeugénol, le safrol, l'isosafrol, qui fixent deux atomes d'hydrogène dans le chaînon latéral.

M. Lespieau⁽¹⁾ hydrogène plusieurs composés acétyléniques, en particulier des glycols mono et di-acétyléniques; pour ces derniers, M. Lespieau montre qu'à côté du glycol saturé se forme aussi le monoalcool saturé, l'une des fonctions alcool ayant été réduite jusqu'au carbure, cela ayant encore lieu même après qu'on a transformé la fonction alcool en fonction éther-oxyde, comptant ainsi la protéger.

M. Breteau⁽²⁾, par le noir de palladium, transforme le phénanthrène en tétra et octa-hydrophénanthrène.

Wallach⁽³⁾, à l'aide du palladium colloïdal, réduit le terpinéol, la carvone, la thuyone et toute une série de composés terpéniques non saturés.

Tel était l'état des recherches sur ce procédé d'hydrogénation en 1911, époque à laquelle je publiai succinctement mes travaux sur la préparation des alcools à partir des aldéhydes et des cétones⁽⁴⁾.

On n'avait donc guère étudié jusqu'alors que la réduction des composés éthyléniques ou acétyléniques, et si des fonctions aldéhyde ou cétone avaient été hydrogénées, ce n'avait été qu'accidentellement, lorsqu'elles voisinaient avec une double liaison (aldéhyde crotonique, oxyde de mésityle, phorone). Je m'attachai, au contraire, spécialement à l'étude de la réduction de ces fonctions; ce sont les résultats ainsi obtenus qui font l'objet du présent mémoire.

Afin de compléter ce court aperçu historique, je dois signaler encore quelques travaux parus tout récemment.

1. Lespieau, *Comptes rendus*, 1910, t. CL, p. 1761; *Ann. de Ph. et Ch.*, 1912, 8^e série, t. XXVII, pp. 171-177.

2. Breteau, Thèse de doctorat, Paris, 1911.

3. Wallach, *Lieb. An. Ch.*, t. CCCLXXXI, p. 51.

4. Vavon, *Comptes rendus*, 1911, t. CLIII, p. 68.

Borsche ⁽¹⁾, à l'aide du palladium colloïdal, hydrogène des cétones diéniques symétriques (dibenzalacétone, dicinnamalacétone, etc.), obtient les cétones saturées correspondantes.

Wieland ⁽²⁾ montre qu'en agitant certains corps comme l'hydroquinone, la dihydronaphtaline, le dihydroanthracène, les alcools éthylique, propylique, benzylique, en présence de noir de palladium, celui-ci s'empare d'un peu d'hydrogène qu'il enlève à ces corps. Le palladium agit ici non seulement comme catalyseur, mais entre réellement en réaction, de sorte que l'équilibre final dépend de la quantité de métal employé.

Willstätter ⁽³⁾ montre que le noyau benzénique peut être hydrogéné en présence de noir de platine. Il réduit ainsi la benzine, le toluène, le xylène, la naphtaline, le phénol, l'aniline, le pyrrol. J'étais arrivé à de semblables conclusions à la suite de la réduction de la benzylidène-acétone et de l'acétophénone, résultats qui furent publiés quelques jours après ceux de Willstätter ⁽⁴⁾.

Kelber et Schwartz ⁽⁵⁾, puis Paal ⁽⁶⁾ étudient la réduction d'un certain nombre de corps susceptibles de fixer plusieurs molécules d'hydrogène; ils arrivent à des conclusions analogues à celles que j'avais publiées précédemment ⁽⁷⁾: dans certains cas, la réduction se fait en plusieurs temps et on peut alors obtenir les corps intermédiaires.

Skita ⁽⁸⁾, après avoir montré que le palladium colloïdal, préparé en présence de gomme arabique, n'hydrogène qu'exceptionnellement les fonctions aldéhyde et cétone, étudie, en collaboration avec Meyer ⁽⁹⁾, divers modes de préparation des

1. Borsche, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1912, t. XLV, p. 46.

2. Wieland, *ibid.*, t. XLV, p. 484.

3. Willstätter, *ibid.*, 1912, t. XLV, p. 1471.

4. Vavon, *Comptes rendus*, 1912, t. CLIV, p. 1705.

5. Kelber et Schwartz, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1912, t. XLV, p. 1946.

6. Paal, *ibid.*, p. 2212.

7. Vavon, *Comptes rendus*, 1911, t. CLII, p. 1675; t. CLIII, p. 68; 1912, t. CLIV, p. 1705.

8. Skita, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1912, t. XLV, p. 3312.

9. Skita et Meyer, *ibid.*, p. 3579.

métaux divisés. En particulier, le chlorure de platine dans l'acide acétique, en présence de gomme arabique, et auquel on a ajouté un peu de platine colloïdal, constitue un excellent catalyseur susceptible de réduire les aldéhydes et les cétones en alcools, la benzine en cyclohexane.

Enfin, je citerai les travaux récemment effectués au laboratoire de M. Lespieau par M. G. Dupont (¹). A l'aide du noir de platine, ce chimiste hydrogène toute une série de γ glycols acétyléniques et prépare ainsi, à côté des glycols saturés, les monoalcools obtenus par réduction complète de l'une des fonctions alcool.

Le présent mémoire a pour but l'exposé de mes recherches sur la réduction, en présence de noir de platine, des aldéhydes et des cétones, et leur transformation en alcools. Il est divisé en huit chapitres.

- I. EXPOSÉ DU MODE OPÉRATOIRE (préparation, emploi et régénération du catalyseur).
- II. ALDÉHYDES AROMATIQUES (aldéhydes benzoïque, salicylique, méthyl-, benzoyl-salicylique, anisique, vanilline, méthyl-, éthyl-, acétyl-, benzoyl-vanilline, pipéronal, aldéhyde cinnamique).
- III. ALDÉHYDES GRASSES (aldéhydes éthylique, isovalérique, œnanthylique, citral).
- IV. CÉTONES ALIPHATIQUES (acétone ordinaire, méthyléthylcétone, propione, butyrone, acétylacétone, acétylacetate d'éthyle).
- V. CÉTONES AROMATIQUES (acétophénone, benzophénone).
- VI. CÉTONES CYCLIQUES (cyclopentanone, cyclohexanone).
- VII. CÉTONES NON SATURÉES (oxyde de mésityle, phorone, benzylidène-acétone).
- VIII. CÉTONES TERPÉNIQUES (carvone, pulégone, menthone, benzylidène-camphre).

1. G. Dupont, Thèse de doctorat, Paris, 1912, p. 40-45.

CHAPITRE PREMIER

Préparation, emploi, régénération du catalyseur.

PRÉPARATION DU NOIR DE PLATINE. — L'activité du platine, en tant que catalyseur d'hydrogénation, varie dans des proportions considérables suivant son mode de préparation : la mousse obtenue par calcination du chloroplatinate d'ammoniaque se montre tout à fait inactive à froid ; à peine plus actif est le noir résultant de la réduction du chlorure par l'hydrazine. Au contraire, si on s'adresse au procédé de Löw ⁽¹⁾, qui consiste à réduire le chlorure en milieu alcalin par le formol, on obtient alors un catalyseur puissant et robuste. Mais, même par ce procédé, il est nécessaire, pour obtenir un bon noir de platine, d'apporter le plus grand soin à sa préparation, car de faibles modifications dans la conduite de l'opération peuvent réduire considérablement l'activité du catalyseur.

Je décrirai donc en détail le mode opératoire.

Le platine est traité par une eau régale fortement chlorhydrique (quatre parties de la solution commerciale d'acide chlorhydrique pour une d'acide azotique et cinq d'eau). On chauffe légèrement jusqu'à disparition complète du métal. On évapore alors à sec, en élevant la température jusqu'aux environs de 160°. Puis, à deux reprises différentes, on redissout le résidu dans un peu d'acide chlorhydrique qu'à chaque fois on évapore à sec, ceci afin de bien éliminer les produits nitreux dont la présence diminue l'activité du noir préparé. Le chlorure ainsi obtenu est dissous dans son poids d'eau. En géné-

1. Löw, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1890, t. XXIII, p. 289.

ral, il reste un peu de chlorure platineux insoluble qui s'est formé au moment de l'évaporation à sec; sa présence ne gêne en rien. A vingt parties en poids de cette solution, on ajoute quinze parties de formol commercial. Le tout est refroidi dans la glace. On verse alors, goutte à goutte, une solution de dix parties de soude dans dix parties d'eau, en ayant soin d'agiter constamment et d'éviter toute élévation de température. Ceci fait, soit au bout d'une heure ou deux, on abandonne le mélange à lui-même jusqu'au lendemain. On le verse alors sur un filtre; le liquide qui s'écoule est légèrement jaune; il contient encore un peu de chlorure de platine non réduit, qu'on pourra recueillir ultérieurement. La filtration terminée, on commence à laver le platine; mais bientôt on s'aperçoit qu'il passe un liquide noir. On cesse alors tout lavage; peu après se font entendre de petits crépitements et c'est seulement lorsqu'ils ont cessé, au bout de plusieurs heures, qu'on commence à remettre de l'eau sur le métal. Il est indispensable de laver longuement le platine et il est bon de continuer encore le lavage, même lorsque le liquide qui filtre ne donne plus aucun louche avec l'azotate d'argent. Cette partie de la préparation est très importante: si elle est incomplètement faite, on risque d'avoir un platine tout à fait inactif pour les hydrogénations, bien qu'il soit apte à catalyser des réactions d'oxydation.

Le noir, bien lavé, est mis à sécher dans le vide sulfurique et peut être employé dès le lendemain.

MODE D'EMPLOI. — Si le corps à hydrogéner est solide, on le dissout dans un solvant approprié (éther, alcool, acétate d'éthyle, acide acétique, eau, etc.), mais même quand il est liquide, on a presque toujours avantage à l'étendre d'un de ces solvants. Le choix de ce dernier a parfois, comme on le verra dans la suite, une très grande importance.

Le mélange ainsi obtenu est versé dans le récipient où doit s'effectuer la réduction. (On peut prendre tout simplement une de ces fioles coniques à tubulure latérale dont on se sert dans

les laboratoires pour essorer à la trompe. Un bon bouchon de liège, bien malaxé, est suffisant pour en assurer la fermeture complète et empêcher toute fuite d'hydrogène.)

On chasse l'air de la fiole par un courant de gaz carbonique ⁽¹⁾ et on introduit le platine. Puis, par un tube de verre traversant le bouchon de liège, on fait arriver un courant d'hydrogène à la surface du liquide; quand on juge que le récipient est plein de ce gaz, on arrête le courant, on remplace le tube par un bout d'agitateur qui assure la fermeture et on adapte à la tubulure latérale un tube de caoutchouc à vide qui relie la fiole à un gazomètre plein d'hydrogène (appareil Deville gradué). On fixe alors le récipient sur un agitateur mécanique qu'on met en mouvement, et l'absorption du gaz commence aussitôt.

La durée de l'opération est très variable suivant la nature du corps mis en œuvre et suivant l'activité du platine. Lorsque l'absorption cesse, on arrête l'agitateur, on fait passer un courant de gaz carbonique pour chasser l'hydrogène du récipient et on filtre le liquide, produit de la réduction.

Ce mode opératoire n'est pas indispensable; on peut aussi faire passer un courant d'hydrogène dans le liquide à réduire contenant le noir de platine; celui-ci est alors maintenu partiellement en suspension par suite de l'agitation due au courant gazeux. Mais ce procédé présente par rapport au précédent de multiples inconvénients: la réduction est beaucoup plus lente, de plus une grande quantité d'hydrogène reste inabsorbée et peut entraîner une notable partie du corps mis en expérience dans le cas où celui-ci est volatil. D'autre part, rien n'indique la fin de l'opération et on ne peut suivre la réduction dans ses différentes phases comme dans le procédé décrit plus haut. Dans ce dernier, on peut en effet à chaque instant, par une simple lecture de volume, déterminer la quantité d'hydrogène absorbé et suivre par conséquent la réaction

1. Cette précaution n'est pas inutile, car il arrive que les vapeurs du solvant, surtout dans le cas de l'éther, mélangées à l'air, s'enflamment au contact du platine au moment où l'on fait tomber celui-ci dans le liquide.

d'une façon continue. En particulier, lorsque le corps fixera plusieurs molécules d'hydrogène et que la réaction se fera en plusieurs temps, on pourra arrêter l'opération au moment précis où se trouveront absorbées une, deux, trois, etc., molécules d'hydrogène et obtenir ainsi les composés intermédiaires. C'est là, je crois, l'une des particularités les plus intéressantes de cette méthode.

FATIGUE ET RÉGÉNÉRATION DU CATALYSEUR. — Le noir de platine n'est pas susceptible de provoquer la fixation de quantités illimitées d'hydrogène. Sa puissance, à ce point de vue, dépend non seulement de sa valeur propre, mais aussi de la nature du corps mis en expérience : 1 gramme d'un noir de platine déterminé pourra fixer un volume d'hydrogène bien plus grand sur du pipéronal, par exemple, que sur de l'acétone ordinaire, ces deux corps, dans les deux cas, étant pris en quantité suffisante pour que le catalyseur soit épuisé avant que la réduction ne soit complète.

Si dans une opération, on met trop peu de platine, la vitesse de réaction, grande au début, diminue d'une façon continue et finit par être nulle avant que la réduction ne soit terminée. Or, j'ai remarqué que ce platine devenu inactif, *n'avait perdu ses propriétés catalytiques que temporairement*. On peut les lui rendre sans qu'il soit nécessaire de le transformer en chlorure. Il suffit de décanter le liquide, de laver le noir à plusieurs reprises avec de l'éther et de le laisser ensuite à l'air pendant un jour ou deux. Il présente alors une activité analogue à celle qu'il avait au début.

On arrive au même résultat et bien plus rapidement, si on le chauffe quelque temps à l'étuve aux environs de 200°. Une demi-heure de chauffe suffit à lui rendre ses affinités primitives. Cette remarque présente un grand intérêt pratique : on peut employer dans chaque expérience la totalité de platine dont on dispose puisque, la réduction terminée, on le rend rapidement apte à en effectuer une nouvelle. De cette façon,

on peut donc faire porter chaque opération sur une grande quantité de matière.

A côté de cette fatigue temporaire, le platine qui a servi dans de nombreuses expériences finit par perdre ses propriétés peu à peu et d'une façon définitive. Ceci n'arrive d'ailleurs qu'au bout d'un nombre d'opérations très grand : avec un échantillon de 15 grammes de noir, j'ai pu hydrogéner 6 kilogrammes d'essence de térébenthine et fixer environ 1.000 litres d'hydrogène en une douzaine d'opérations; avec un autre échantillon, j'ai effectué une cinquantaine d'expériences successives sur les aldéhydes aromatiques; dans les deux cas, l'activité du catalyseur, quoique un peu plus faible qu'au début, était encore très notable.

Pour que le noir de platine puisse ainsi servir un grand nombre de fois, il est nécessaire après chaque opération de bien le laver à l'éther, surtout si la réduction a été faite dans l'alcool. Il arrive, en effet, que s'il reste un peu de ce dernier solvant dans les pores du métal, il se produit, lorsque l'éther est évaporé, une oxydation qui, dégageant beaucoup de chaleur, porte le platine au rouge. Celui-ci est alors incapable de provoquer la moindre hydrogénation, bien qu'il soit encore susceptible de catalyser les réactions d'oxydation.

Il faut également bien se garder de mettre le noir de platine à l'étuve avant qu'il ne soit complètement débarrassé de toute trace d'éther. A cet effet, je fais habituellement passer, pendant une demi-heure environ, un léger courant d'air sur le catalyseur en aspirant par une trompe à eau, et ce n'est qu'ensuite que je le porte à l'étuve.

En résumé, à condition de prendre des précautions suffisantes, un même échantillon de noir de platine pourra servir à un très grand nombre d'opérations différentes et conserver néanmoins une activité suffisante.

CHAPITRE II

Hydrogénation des aldéhydes aromatiques.

Les aldéhydes aromatiques sont d'un abord facile. A côté de celles qui, comme la vanilline, l'aldéhyde cinnamique, peuvent être retirées des produits naturels, il en existe d'autres que l'industrie livre à bas prix, mettant à profit différents modes de préparation : c'est l'aldéhyde benzoïque fabriquée à partir du chlorure de benzyle, l'aldéhyde anisique, la vanilline, le pipéronal, obtenus par oxydation de l'anéthol, l'isoeugénol, l'isosafrol; c'est l'aldéhyde salicylique préparée par l'action du chloroforme et de la soude sur le phénol.

Les aldéhydes aromatiques étant d'une obtention facile, on peut songer à les prendre comme point de départ pour la préparation des alcools de cette série et de leurs dérivés. Plusieurs méthodes ont été proposées.

La plus ancienne, celle de Cannizaro, consiste à chauffer l'aldéhyde avec une solution alcoolique de potasse; il se forme un mélange équimoléculaire de l'alcool et de l'acide correspondants, suivant l'équation



Dans cette méthode, le rendement en alcool ne saurait donc être supérieur à 50 %, encore est-il souvent loin d'atteindre cette limite. Cannizaro appliqua d'abord ce procédé au cas de l'aldéhyde benzoïque. Plus tard, en collaboration avec Bertagnini, il hydrogéna l'aldéhyde anisique, mais échoua avec l'aldéhyde salicylique⁽¹⁾. Tiemann⁽²⁾ échoua dans le cas de la vanil-

1. Cannizaro, *Lieb. An. d. Ch.*, 1853, t. LXXXVIII, p. 129; Cannizaro et Bertagnini, *ibid.*, 1856, t. XCVIII, p. 190.

2. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1875, t. VIII, p. 1124.

line. A l'inconvénient de ne donner que des rendements assez faibles, cette méthode ajoute donc celui de n'être pas générale.

Une autre méthode est celle qui consiste à employer l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium et l'eau. Tandis que Friedel ⁽¹⁾ préparait ainsi l'alcool benzylique avec un rendement d'environ 50 %, Tiemann ⁽²⁾, avec la vanilline, obtenait surtout de l'hydrovanilloïne $C^{16}H^{18}O^6$ à côté d'un peu d'alcool vanillique, et de même Fittig et Remsen ⁽³⁾ arrivaient péniblement à l'alcool pipéronylique, l'hydropipéroïne et l'isohydropipéroïne étant les produits principaux de la réaction. Ce procédé donne donc souvent de faibles rendements en alcool, la molécule ayant une tendance très nette à se doubler. De plus, les expériences sont de longue durée : c'est ainsi que Tiemann obtint l'alcool vanillique par une opération qui se prolongea pendant un mois.

La méthode de MM. Sabatier et Senderens, d'un emploi si commode en série grasse, ne saurait convenir aux aldéhydes aromatiques. L'hydrogénation est, en effet, trop profonde et, quelque précaution que l'on prenne, on obtient non l'alcool, mais le carbure correspondant.

L'hydrogénation catalytique à froid en présence de platine permet, au contraire, de préparer les alcools aromatiques à partir des aldéhydes, avec des rendements souvent quantitatifs, en tous cas toujours excellents. Par suite de ces rendements élevés, les alcools sont obtenus très purs de premier jet.

Cette méthode est d'un emploi général, du moins autant que permettent de l'affirmer les expériences qui ont porté sur les aldéhydes benzoïque, anisique, salicylique, méthyl- et benzoyl-salicylique, la vanilline et ses dérivés (méthyl-, éthyl-, acétyl- et benzoyl-vanilline), le pipéronal et l'aldéhyde cinnamique.

C'est à l'étude des résultats obtenus avec les corps précédents que sera consacré ce chapitre.

1. Friedel, *Bul. Soc. Ch.*, 1862, p. 18.

2. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1875, t. VIII, p. 1126.

3. Fittig et Remsen, *Lieb. An. d. Ch.*, 1871, t. CLIX, p. 138.

Aldéhyde benzoïque $C^6H^5 - CHO$.

L'aldéhyde benzoïque s'hydrogène très aisément par la méthode au noir de platine. La réduction est facilitée par l'addition d'un solvant comme l'éther, l'acétate d'éthyle ou l'alcool. Ce dernier donne d'excellents résultats; l'hydrogénation est alors rapide, ainsi que le montre l'exemple suivant : une molécule d'aldéhyde, soit 106 grammes, étendue de son poids d'alcool éthylique, a fixé 22 litres d'hydrogène en deux heures et demie, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Le produit formé distille à point fixe, et l'on obtient ainsi 100 grammes d'alcool benzylique; le rendement est donc presque théorique.

La réduction effectuée dans ces conditions n'atteint pas le noyau benzénique ⁽¹⁾.

L'alcool ainsi préparé bout à 95-96° sous 12 mm.

$$n_D^{18} = 1,541.$$

$$d_4^{18} = 1,048$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 32,37 \\ \text{Calculé...} & 32,56 \end{array} \right.$$

Ces différentes constantes physiques sont bien celles de l'alcool benzylique.



La potasse alcoolique ne permet pas d'effectuer la réduction de l'aldéhyde salicylique ⁽²⁾. Au contraire, l'emploi de l'amal-

1. Si l'on emploie comme solvant l'acide acétique et si l'on met une grande quantité de platine, la réduction peut, dépassant le terme alcool benzylique, atteindre le noyau et aussi la fonction alcool. Ainsi, dans une expérience portant sur 28 grammes d'aldéhyde benzoïque dilués dans 60 grammes d'acide acétique, en présence de 18 grammes de platine, il s'était fixé au bout de vingt-quatre heures 14 litres d'hydrogène au lieu de 6 qu'aurait exigé la formation unique d'alcool benzylique. Mais, même dans ces conditions, l'hydrogénation du noyau et de la fonction alcool est pénible et lente : c'est ainsi que les 6 premiers litres furent absorbés en trente-cinq minutes, les 8 autres en vingt-quatre heures. Dans cette expérience, il s'était formé une notable quantité de toluène.

2. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1875, t. VIII, p. 1126.

game de sodium conduit à la saligénine, ainsi que l'ont montré Beilstein et Reinecke⁽¹⁾. C'est, d'après Tiemann, l'une des rares aldéhydes aromatiques qui ne donnent pas de produits de condensation sous l'action de l'amalgame de sodium.

La réduction de cette aldéhyde se fait facilement par l'hydrogène en présence de noir de platine. Les alcools méthylique et éthylique sont les solvants où la réaction est le plus rapide : 54 grammes d'aldéhyde salicylique, dissous dans 200 grammes d'alcool méthylique, ont été complètement transformés en saligénine après deux heures d'agitation en présence de 8 grammes de platine.

Le volume d'hydrogène absorbé est théorique.

Par évaporation du solvant, on obtient un solide légèrement jaune, qu'il suffit de laver à la benzine pour le décolorer. Il fond à 86°-87°, point de fusion de la saligénine. Ici encore, l'aldéhyde est donc intégralement transformée en alcool.

Si dans l'aldéhyde salicylique on bloque la fonction phénol par un radical alcoolique ou acide, la réduction s'effectue sans plus de difficulté.



Pour préparer l'aldéhyde méthylsalicylique, j'ai employé le procédé indiqué par Voswinckel⁽²⁾. On fait le dérivé sodé de l'aldéhyde salicylique; on le met en suspension dans l'alcool méthylique contenant de l'iodure de méthyle et on chauffe au réfrigérant ascendant pendant sept ou huit heures. On distille ensuite l'excès d'iodure de méthyle et la plus grande partie de l'alcool; par addition d'eau, il se sépare une huile; on la lave avec une solution alcaline, on la sèche et la rectifie.

Le liquide obtenu bout à 117°-119° sous 13 mm. ; 36 grammes de cette aldéhyde méthylsalicylique, étendus de 150 grammes

1. Beilstein et Reinecke, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CXXXVIII, p. 179.

2. Voswinckel, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1882, t. XV, p. 2024.

d'éther, ont été réduits en deux heures et demie, à l'aide de 8 grammes de platine. On obtient ainsi la méthylsaligénine, corps que Cannizaro et Körner ⁽¹⁾ avaient déjà préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la saligénine.

Cet alcool bout à 125° sous 13 mm., soit environ 10 degrés plus bas que son isomère l'alcool anisique.

$$n_D^{17} = 1,549, \quad d_4^{17} = 1,128.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 38,90 \\ \text{Calculé.} & 38,84 \end{array}$$

J'ai fait l'acétate et le benzoate de cet alcool afin d'en comparer les propriétés physiques à celles des éthers de l'alcool anisique, leurs isomères.

ACÉTATE DE MÉTHYLSALIGÉNINE. — On le prépare en chauffant la méthylsaligénine avec un léger excès d'anhydride acétique vers 140° pendant une heure environ. Le produit, distillé dans le vide, bout à 130° sous 12 mm. C'est un liquide mobile à odeur agréable.

$$n_D^{17} = 1,515, \quad d_4^{17} = 1,117.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 48,60 \\ \text{Calculé.} & 48,40 \end{array}$$

Le poids moléculaire a été déterminé par saponification de l'acétate par une solution titrée de potasse.

Acétate, 2 gr. 835; solution normale de potasse, 15^{cc}9.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Poids moléculaire,} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 178 \\ \text{Calculé.} & 180 \end{array}$$

BENZOATE DE MÉTHYLSALIGÉNINE. — On l'obtient par la méthode de Baumann, en faisant réagir sur la méthylsaligénine le chlorure de benzoyle en présence de soude diluée. Il se

1. Cannizaro et Körner, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1872, t. V, p. 436.

forme une huile qu'on distille dans le vide; on a ainsi un liquide épais bouillant à 206° sous 12 mm.

Abandonné à lui-même, il finit par cristalliser. Très soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, la benzine, il l'est un peu moins dans l'alcool et très peu dans la ligroïne à froid, tandis qu'il s'y dissout aisément à chaud. Par cristallisation dans ce dernier solvant, on l'obtient sous forme de beaux cristaux fondant à 59°.

M. A. Duffour a bien voulu étudier au point de vue cristallographique les différents corps préparés au cours de ce travail⁽¹⁾. Qu'il me soit permis de lui adresser ici mes remerciements les plus sincères.

Forme cristalline du benzoate de méthylsaligénine. — Cristaux monocliniques. Les faces p (001), m (110) et surtout $d^{1/2}$ (111) dominant nettement. On rencontre, en outre, e^1 (011), $e^{1/2}$ (021), $b^{1/2}$ (11 $\bar{1}$), g^1 (010), g^3 (120), x (12 $\bar{1}$), toujours beaucoup plus réduites.

Axes optiques dans g^1 .

Paramètres $a : b : c = 0,7937 : 1 : 0,7307$ $\beta = 102^\circ 13' 30''$.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Benzoate, 4 gr. 870; solution normale de potasse, 20°4.

Poids moléculaire.	{	Trouvé.	239
		Calculé.	242



L'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde salicylique, en présence de soude, conduit à l'aldéhyde benzoylsalicylique, liquide épais distillant à 207°-208° sous 13 mm.

La réduction de cette aldéhyde est un peu plus lente que celle de l'aldéhyde salicylique : 22 grammes d'aldéhyde ben-

1. M. Duffour a fait paraître une description plus détaillée de ces cristaux dans le *Bulletin de la Société française de minéralogie*, t. XXXVI (1913), p. 25-38.

zoylsalicylique dissous dans 100 grammes d'éther acétique ont fixé 2 lit. 3 d'hydrogène en deux heures, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Après évaporation du solvant, on a un solide très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, la benzine et presque insoluble dans le pétrole. Cristallisé par refroidissement dans un mélange à parties égales de benzine et de ligroïne, il se présente en fines aiguilles soyeuses fondant à 66°.

Analyse. — 0 gr. 1993 de substance ont donné 0 gr. 099 d'eau et 0 gr. 5339 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{12}O^3$.
H.	5,32	5,26
C.	73,15	73,68

J'ai également tenté la réduction de l'aldéhyde *acétylsalicylique*. Ce corps absorbe bien la quantité théorique d'hydrogène, mais lorsqu'on distille le produit obtenu, celui-ci se décompose même dans un vide de 12 millimètres de mercure, en donnant une résine insoluble dans tous les solvants usuels.



L'alcool anisique a été préparé par Cannizaro et Bertagnini en traitant l'aldéhyde anisique par la potasse alcoolique ⁽¹⁾.

L'alcool ainsi formé distille vers 248° et fond à 23°. Les auteurs en firent le chlorure, mais n'en préparèrent pas d'autres éthers faute de matière.

Biedermann ⁽²⁾, en méthylant la fonction phénol de l'alcool paraoxybenzylique, obtint l'alcool anisique, fondant, d'après cet auteur, à 45°, soit 20 degrés plus haut que ne l'indiquent Cannizaro et Bertagnini ou Cannizaro et Körner ⁽³⁾.

Plus tard, Hutchinson ⁽⁴⁾ réduisit l'amide anisique en milieu

1. Cannizaro et Bertagnini, *Lieb. An. d. Ch.*, 1856, t. XCVIII, p. 190.

2. Biedermann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1886, t. XIX, p. 2376.

3. Cannizaro et Körner, *ibid.*, 1872, t. V, p. 436.

4. Hutchinson, *ibid.*, 1891, t. XXIV, p. 175.

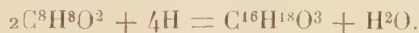
acide par l'amalgame de sodium, et identifia l'alcool anisique par son point d'ébullition et sa température de fusion, sans indiquer toutefois s'il obtint 25° ou 45°.

Enfin, tout récemment, Tafel et Schleps (¹) soumirent l'aldéhyde anisique à l'électrolyse et obtinrent de l'alcool anisique parmi les différents produits de la réduction.

La méthode au noir de platine permet de fixer aisément deux atomes d'hydrogène par molécule d'aldéhyde anisique. On peut employer comme solvant l'éther, l'acétate d'éthyle, les alcools méthylique ou éthylique. La réduction, assez lente dans l'éther, est plus rapide dans les autres solvants : 50 grammes d'aldéhyde anisique dans 200 grammes d'alcool éthylique ont fixé 9 litres d'hydrogène en deux heures, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Cette réduction me donna au début des résultats assez capricieux : tantôt, en effet, j'obtenais l'alcool anisique avec un rendement quantitatif, tantôt un produit de condensation $C^{16}H^{18}O^3$ sans trace d'alcool, et le plus souvent un mélange de ces deux corps. D'ailleurs, dans tous les cas, le volume d'hydrogène absorbé était toujours de 22 litres par molécule d'aldéhyde. L'activité du platine, la pureté de l'aldéhyde, la nature du solvant, la concentration, sont autant de facteurs dont dépend le résultat de l'opération. On peut cependant effectuer l'expérience de façon à obtenir uniquement l'alcool anisique : il suffit d'employer comme solvant l'alcool aqueux à 70 % environ.

Le produit de condensation $C^{16}H^{18}O^3$ se forme surtout quand on emploie l'alcool à 96° % et qu'on opère en solution concentrée. Ce dernier corps est obtenu selon l'équation.



C'est un solide qui fond à 37° et bout à 230° sous 15 mm. Le poids moléculaire en a été déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique.

1. Tafel et Schleps, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1911, t. XLIV, p. 2148.

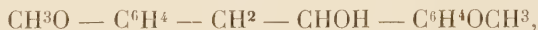
1 gr. 453 de substance dissous dans 39 grammes d'acide acétique ont donné un abaissement du point de congélation de 0°57, d'où

$$\text{Poids moléculaire..} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. 255} \\ \text{Calculé..... 258} \end{array} \right. \text{ pour } \text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^3$$

Analyse. — 0 gr. 2873 de substance ont donné 0 gr. 1868 d'eau et 0 gr. 7763 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^3$.
H.....	7,27	6,97
C.....	73,70	74,41

Ce produit de condensation ne semble pas posséder de fonction alcool, car, longuement chauffé avec de l'anhydride acétique à la température d'ébullition du mélange, il est resté tout à fait inaltéré. D'ailleurs, le dianisyloxyéthane



qui correspond à la formule brute $\text{C}^{46}\text{H}^{48}\text{O}^3$, fond à 170° et non à 38° (¹).

Alcool anisique.

Dans la préparation de l'alcool anisique, il est bon, lorsque la réduction est terminée et qu'on filtre le liquide, de maintenir une atmosphère de gaz carbonique au-dessus du filtre, car en présence du noir de platine très actif qui reste en suspension dans le liquide, l'alcool anisique s'oxyde rapidement.

L'alcool ainsi préparé bout à 134°-135° sous 12 mm. et fond à 24°-25°, température indiquée par Cannizaro.

L'alcool anisique donne aisément des éthers-sels; j'en ai préparé l'acétate et le benzoate.

ACÉTATE D'ANISYLE. — Pour préparer cet éther, on chauffe l'alcool anisique avec un léger excès d'anhydride acétique. On maintient la température au voisinage de 140° pendant

1. Wiechel, *Lieb. An. d. Ch.*, t. CCLXXIX, p. 340.

une heure environ; on chasse l'excès d'anhydride et l'acide formé, et on distille dans le vide.

L'acétate ainsi obtenu est un liquide mobile, à odeur agréable; il bout à 135°-136° sous 12 mm., soit 5 degrés plus haut que son isomère l'acétate de méthylsaligénine.

$$n_D^{15} = 1,515,$$

$$d_4^{15} = 1,115.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 48,67 \\ \text{Calculé. } 48,40 \end{array} \right.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Acétate, 3 gr. 103; solution normale de potasse, 17^{cc}35, d'où :

$$\text{Poids moléculaire.....} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 179 \\ \text{Calculé. } 180 \end{array} \right.$$

BENZOATE D'ANISYLE. — On prépare ce corps par la réaction de Baumann, en ayant soin toutefois d'employer un gros excès de chlorure de benzoyle et de soude (environ le double de la quantité théorique). La réaction terminée, on extrait à l'éther, on sèche et on distille. On a ainsi un liquide épais bouillant à 207°-208° sous 12 mm.

$$n_D^{16} = 1,570,$$

$$d_4^{16} = 1,155.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 68,71 \\ \text{Calculé. } 68,12 \end{array} \right.$$

Ce corps, que j'avais d'abord considéré comme liquide à la température ordinaire, s'est solidifié au bout de quelque temps. Recristallisé dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, le benzoate d'anisyle se présente en longues aiguilles fondant à 35°-36°, c'est-à-dire 24 degrés plus bas que son isomère le benzoate de méthylsaligénine.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Benzoate, 2 gr. 316; solution normale de potasse, 9^{cc}6, d'où :

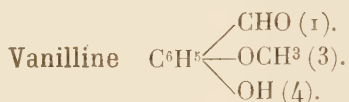
<i>Poids moléculaire</i> ,	{	Trouvé.	241
		Calculé.	242

Caractères cristallographiques (déterminés par M. Duffour).

— Cristaux monocliniques en forme de prismes plus ou moins déliés, allongés suivant l'axe vertical. La zone d'allongement offre une multitude de faces peu favorables aux mesures, sauf h^1 (100), m (110), g^1 (010), qui dominent nettement, et g^3 (120), h^5 (320), aisément reconnaissables. Ces aiguilles sont terminées par le dôme e^3 (012), qu'accompagne souvent la base p (001). Clivage parfait suivant h^1 .

Axes optiques dans g^1 .

Paramètres $a : b : c = 1,2148 : 1 : 0,8187$ $\beta = 100^{\circ}6'$.



La potasse alcoolique est sans action sur la vanilline; l'alcool vanillique fut préparé pour la première fois par Tiemann⁽¹⁾, qui fit réagir l'almalgame de sodium sur une solution de vanilline dans l'alcool aqueux. Il se forme ainsi surtout un produit de doublement de la molécule, l'hydrovanilloïne



et aussi un peu d'alcool vanillique; pour augmenter quelque peu la proportion de ce dernier corps, il est nécessaire de laisser la réaction se prolonger très longtemps, un mois environ. Ce procédé est donc peu pratique : il est long et donne un faible rendement en alcool vanillique, difficile à purifier, puis-que Tiemann le considéra d'abord comme une huile, puis lui

1. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1875, t. VIII, p. 1126, et t. IX, p. 415.

assigna 103°-105° comme point de fusion et enfin l'obtint fondant à 115° par dédoublement de l'alcool glucovanillique à l'aide de l'émulsine⁽¹⁾.

Plus tard, Manasse⁽²⁾ prépara cet alcool par l'action de l'aldéhyde formique sur le gayacol.

L'hydrogénation de la vanilline, en présence de platine, se fait aisément dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique ou l'acétate d'éthyle. Elle est moins rapide dans l'éther. 100 grammes de vanilline dissous dans 150 grammes d'alcool éthylique en présence de 15 grammes de platine, ont été complètement hydrogénés en trois heures. Le volume d'hydrogène absorbé est théorique.

Il suffit de chasser le solvant pour obtenir avec un rendement quantitatif, l'alcool vanillique à l'état de pureté. Sa solution dans l'alcool ordinaire laisse déposer par évaporation de beaux cristaux fondant à 115°.

Caractères cristallographiques (déterminés par M. Duffour).

— Cristaux monocliniques formés des faces p (001), m (110), x (121) et h^1 (100). Clivage parfait suivant h^1 .

Axes optiques dans g^1 .

Paramètres $a : b : c = 1,3158 : 1 : 1,2614$ $\beta = 103^{\circ}16'$.

L'emploi du noir de platine constitue donc un procédé rapide et commode pour obtenir l'alcool vanillique, aussi ai-je pu préparer et étudier quelques-uns de ses dérivés, ce qui n'avait été fait jusqu'alors, faute de matière première.

DIACÉTATE D'ALCOOL VANILLIQUE. — L'alcool vanillique, chauffé avec un excès d'anhydride acétique, s'éthérifie à la fois par sa fonction alcool et sa fonction phénol. en donnant un diacétate, liquide épais qui distille à 185° sous 12 mm.

Au bout d'un temps assez long, parfois plusieurs jours, ce liquide, abandonné à lui-même, finit par se prendre en masse.

Très soluble dans l'éther ordinaire, l'acétate d'éthyle, l'al-

1. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1885, t. XVIII, p. 1599.

2. Manasse, *ibid.*, 1894, t. XXVIII, p. 2411.

cool, la benzine, ce corps l'est très peu dans le pétrole. Cristallisé dans un mélange de benzine et de pétrole, il se présente sous forme de cristaux très aplatis, fondant à 48°.

Forme cristalline (déterminée par M. Duffour). — Cristaux monocliniques présentant les faces p (001), $b^1/2$ (11 $\bar{1}$), $d^1/2$ (111), e^1 (011), nettement dominantes, avec h^1 (100), m (110) souvent absentes et toujours réduites, la dernière surtout.

Aplatissement suivant p . Pas de clivage net.

Axes optiques dans g^1 .

Paramètres $a : b : c = 1,4767 : 1 : 1,9176$ $\beta = 111^\circ 17'$.

Comme cet éther reste aisément en surfusion à la température ordinaire, j'ai pu en mesurer l'indice et la densité.

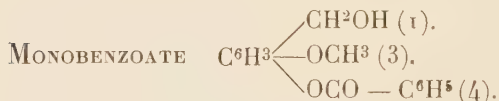
$$n_D^{14} = 1,5115, \quad d_4^{14} = 1,194.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé...} \quad 59,71 \\ \text{Calculé...} \quad 59,47 \end{array} \right.$$

Analyse. — 0 gr. 2100 de substances ont donné 0 gr. 1143 d'eau et 0 gr. 4632 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ⁵ .
H.....	6,05	5,88
C.....	60,15	60,50

BENZOATES DE L'ALCOOL VANILLIQUE. — L'action du chlorure de benzoyle sur l'alcool vanillique donne, suivant les conditions, soit un monobenzoate, soit le dibenzoate.



Pour préparer le monobenzoate, éthérifié sur la fonction phénol, on dissout une molécule d'alcool vanillique dans une molécule de soude en solution aqueuse étendue. On ajoute ensuite la quantité théorique de chlorure de benzoyle, soit une molécule. On agite et bientôt apparaît le monobenzoate solide.

Il est nécessaire d'agiter d'une façon continue, pour assurer le contact constant du chlorure de benzoyle et de la vanilline sodée, sans quoi les premiers cristaux de monobenzoate formés restent entourés de chlorure de benzoyle qui, réagissant peu à peu, les transforme en dibenzoate.

Le solide ainsi obtenu est dissous dans l'acétate d'éthyle et agité avec une solution alcaline, ce qui élimine les traces d'alcool vanillique et du monobenzoate dont l'éthérification aurait porté sur la fonction alcool.

En évaporant le solvant, on a un solide très soluble dans l'acétate d'éthyle, moins soluble dans l'éther et l'alcool.

Cristallisé par évaporation dans un mélange d'éther acétique et d'alcool, il se dépose sous forme de cristaux monocliniques, fondant à 90° quand on les chauffe rapidement, et commençant à suinter à 90° pour ne fondre qu'à 99° quand on les chauffe avec précaution.

D'un autre côté, j'avais préparé ce même corps par réduction du benzoate de vanilline et obtenu des cristaux tricliniques fondant à 99° .

M. A. Duffour qui étudia ce corps au point de vue cristallographique, montra qu'il existait sous deux formes différentes, l'une monoclinique, l'autre triclinique, susceptibles de coexister pendant très longtemps à la température ordinaire, sans transformation mesurable. Les cristaux monocliniques, qui fondent à 90° , représentent la forme instable et, à cette température, après un commencement de fusion, ils se transforment rapidement en cristaux tricliniques fondant à 99° ; ceci explique pourquoi l'on obtient deux points de fusion différents suivant que la température s'élève vite ou lentement.

Cristaux monocliniques. — Présentent les faces p (001), m (110), $e^{1/2}$ (021), dominantes, avec g^1 (010), souvent absente et toujours réduite. Clivage parfait suivant p . Macle de seconde espèce très fréquente avec p pour plan de symétrie.

Axes optiques dans g^1 .

Paramètres $a : b : c = 0,7814 : 1 : 1,3460$ $\beta = 111^{\circ}9'$

Cristaux tricliniques. — Formés des faces p (001), g^1 (010), $b^1/2$ (11 $\bar{1}$), $c^1/2$ (1 $\bar{1}$ 1), dominantes, avec m (1 $\bar{1}$ 0), t (110), ces deux dernières toujours réduites et souvent absentes. Clivage parfait suivant p .

Suivant p , l'une des directions d'extinction en nicols croisés fait 37° environ avec l'intersection p , m , à l'intérieur de l'angle obtus formé par cette intersection et celle de p avec t .

Paramètres $a : b : c = 0,8967 : 1 : 0,5283$.

$$\begin{cases} \alpha(b, c) 90^{\circ}20'. \\ \beta(c, a) 72^{\circ}22'. \\ \gamma(a, b) 72^{\circ}44'30''. \end{cases}$$

Analyse. — 0 gr. 2002 de substance ont donné 0 gr. 1001 d'eau et 0 gr. 5101 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴ O ⁴ .
H.....	5,55	5,43
C.....	69,45	69,76

DIBENZOATE DE L'ALCOOL VANILLIQUE. — Ce corps se prépare comme le monobenzoate, par la réaction de Baumann, mais il faut employer ici un notable excès de chlorure de benzoyle et de soude par rapport aux quantités théoriques.

Le dibenzoate est un solide soluble dans l'acétate, moins soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine.

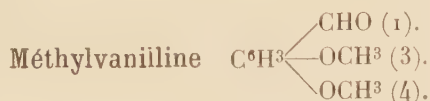
Il fond à 121°.

Analyse. — 0 gr. 2048 de substance ont donné 0 gr. 0969 d'eau et 0 gr. 5481 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ¹⁸ O ⁵ .
H.....	5,25	4,97
C.....	72,98	72,93

Réduction des aldéhydes dérivant de la vanilline.

Si, dans la vanilline, on bloque la fonction phénol par des radicaux alcooliques ou acides, l'hydrogénation se fait encore facilement, mais elle est un peu plus lente que pour la vanilline, ainsi que l'ont montré les expériences portant sur la méthyl-, l'éthyl-, l'acétyl- et la benzoyl-vanilline.



J'ai préparé la méthylvanilline par l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé potassé de la vanilline; le dérivé obtenu, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 47°.

Tandis que la réduction de cette aldéhyde n'a pas lieu au sein de l'éther⁽¹⁾, elle se fait au contraire très facilement dans l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique; c'est ainsi que 82 grammes de méthylvanilline, dissous dans 200 grammes d'alcool méthylique, en présence de 10 grammes de platine, ont été complètement réduits au bout de trois heures et demie.

On obtient, avec un rendement théorique, un liquide épais qui bout à 172° sous 12 mm. et qui est identique à l'alcool méthylvanillique que préparèrent Decker et Pschorr⁽²⁾, par l'action de la potasse alcoolique sur la méthylvanilline.

$$n_D^{17} = 1,555,$$

$$d_4^{17} = 1,157.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 45,74 \\ \text{Calculé.} & 45,13 \end{array} \right.$$

1. Dans une expérience où la méthylvanilline était dissoute dans l'éther ordinaire, l'absorption d'hydrogène était absolument nulle; j'ajoutai alors dans le récipient un volume d'alcool comparable à celui de l'éther; l'absorption du gaz commença aussitôt et la réduction s'effectua normalement. La nature du solvant peut donc avoir une grande importance sur la marche de l'opération.

2. Decker et Pschorr, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 3403.

ACÉTATE DE L'ALCOOL MÉTHYLVANILLIQUE. — On le prépare en chauffant l'alcool avec un léger excès d'anhydride acétique. C'est un liquide visqueux bouillant à 170° sous 12 mm.

$$n_D^{17} = 1,5245, \quad d_4^{17} = 1,157.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 54,71 \\ \text{Calculé. } 54,68 \end{array} \right.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Acétate, 2 gr. 1827; solution normale de potasse, 10^{cc} 45.

$$\text{Poids moléculaire.....} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 209 \\ \text{Calculé. } 210 \end{array} \right.$$

BENZOATE DE L'ALCOOL MÉTHYLVANILLIQUE. — Le benzoate de l'alcool méthylvanillique se prépare sans difficulté par la méthode de Baumann. C'est un liquide épais, distillant à 232°-234° sous 12 mm.

$$n_D^{13} = 1,576, \quad d_3^{13} = 1,193.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 75,44 \\ \text{Calculé. } 74,41 \end{array} \right.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Benzoate, 2 gr. 424; solution normale de potasse, 9 centimètres cubes.

$$\text{Poids moléculaire.....} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé. } 269 \\ \text{Calculé. } 272 \end{array} \right.$$



L'éthylvanilline en solution dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle est réduite par l'hydrogène, en présence de noir de platine, et donne l'alcool correspondant.

73 grammes d'éthylvanilline, dissous dans 250 grammes

d'acétate d'éthyle, ont été complètement hydrogénés au bout de cinq heures, le poids de noir de platine employé étant de 12 grammes.

Par évaporation du solvant, on obtient l'alcool éthylvanillique, solide soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, l'alcool, la benzine. Par cristallisation dans l'alcool, on a de fines et longues aiguilles fondant à 56°-57°.

Analyse. — 0 gr. 1965 de substance ont donné 0 gr. 1414 d'eau et 0 gr. 4724 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^3$.
H.	7,99	7,69
C.	65,66	65,93

ACÉTATE DE L'ALCOOL ÉTHYLVANILLIQUE. — Chauffé avec l'anhydride acétique, l'alcool éthylvanillique donne un acétate qui bout à 170°-172° sous 13 mm. Par refroidissement, il se prend en masse; il fond à 22°-23°.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Acétate, 2 gr. 216; solution normale de potasse, 10 centimètres cubes.

<i>Poids moléculaire</i>	{ Trouvé. 222
	{ Calculé. 224

BENZOATE DE L'ALCOOL ÉTHYLVANILLIQUE. — Ce benzoate se prépare par l'action du chlorure de benzoyle sur l'alcool en présence de soude diluée. C'est un solide qui, cristallisé dans l'alcool, donne de longues aiguilles fondant à 49°.

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Benzoate, 2 gr. 945; solution normale de potasse, 10^{cc} 20.

<i>Poids moléculaire</i>	{ Trouvé. 288
	{ Calculé. 286



Pour obtenir l'acétylvanilline, il est commode d'employer la méthode indiquée par Pschorr et Sumuléanu⁽¹⁾; on dissout la vanilline dans la quantité théorique d'une solution de soude et l'on agite avec un léger excès d'anhydride acétique dissous dans l'éther. L'acétate ne tarde pas à se déposer; la réaction terminée, on ajoute une nouvelle quantité d'éther afin d'extraire l'acétate. On évapore le solvant et on obtient l'acétylvanilline fondant à 78°.

Cette aldéhyde se réduit facilement en présence de noir de platine et donne, avec un rendement quantitatif, l'alcool acétylvanillique.

Comme solvant, on peut employer l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle; 30 grammes d'acétylvanilline, dissous dans 150 grammes d'éther, ont été réduits en une heure et demie en présence de 12 grammes de platine.

L'alcool acétylvanillique distille à 194°-196° sous 13 mm. Ce liquide, abandonné à lui-même, finit par se solidifier. Sa solution dans l'éther abandonne, par évaporation, des cristaux fondant à 51°.

Comme ce corps, en l'absence de tout germe, reste longtemps en surfusion, je l'avais d'abord considéré comme un liquide dont j'avais déterminé les constantes physiques.

$$n_D^{15} = 1,534, \quad d_4^{15} = 1,210.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \begin{cases} \text{Trouvé. } 50,33 \\ \text{Calculé. } 49,92 \end{cases}$$

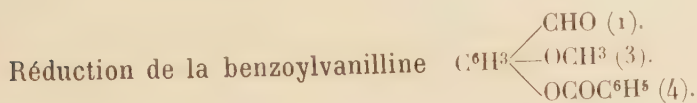
Analyse. — 0 gr. 2023 de substance ont donné 0 gr. 1156 d'eau et 0 gr. 4546 d'acide carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4$.
H.	6,35	6,12
C.	61,28	61,22

1. Pschorr et Sumuléanu, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1899, t. XXXII, p. 3407.

Caractères cristallographiques (déterminés par M. A. Dufour). — Cristaux quadratiques, à faces arrondies, peu favorables aux mesures. Ils présentent avec assez de netteté la double pyramide a (101) et la base p (001) suivant laquelle ils sont aplatis, presque toujours la double pyramide b (335).

Biréfringence uniaxe positive $\frac{c}{a} = 4,5609$.



Pour préparer le benzoate de vanilline, il suffit, comme l'a indiqué Wörner⁽¹⁾, de dissoudre la vanilline dans une solution étendue de soude et l'agiter avec du chlorure de benzoyle. Il se forme ainsi de la benzoylvanilline fondant à 77°.

Cette aldéhyde, soumise à l'hydrogénation en présence de noir de platine, se transforme intégralement en alcool benzoylvanillique. La réduction peut se faire dans l'éther ou l'alcool, mais elle est plus rapide dans ce dernier solvant : 30 grammes de benzoylvanilline, dissous dans 150 grammes d'éther, ont exigé quatre heures pour être complètement hydrogénés, tandis que 42 grammes dissous dans 200 grammes d'alcool n'ont demandé qu'une heure et demie, la quantité de platine employée dans chaque cas étant de 12 grammes.

L'alcool ainsi obtenu est identique au monobenzoate de l'alcool vanillique décrit à la page 30.



L'alcool pipéronylique a été obtenu pour la première fois par Fittig et Remsen⁽²⁾ par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de pipéronal dans l'alcool aqueux. Il se forme

1. Wörner, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1874, t. VII, p. 620.

2. Fittig et Remsen, *Lieb. An. d. Ch.*, 1871, t. CLIX, p. 138.

des produits de doublement de la molécule (hydropipéroïne, isohydropipéroïne) et un peu d'alcool pipéronylique. Les auteurs n'ont pas étudié les éthers de cet alcool faute de matière.

D'après Decker et Koch⁽¹⁾, la réaction de Cannizaro donne de meilleurs résultats que le procédé précédent.

Enfin, l'alcool pipéronylique a été obtenu par M. Haller⁽²⁾ comme produit secondaire dans l'action du pipéronal sur le camphre.

Le pipéronal, en solution dans l'alcool éthylique ou méthylique, l'acétate d'éthyle ou l'éther, s'hydrogène en présence de noir de platine et donne, avec un rendement théorique, l'alcool pipéronylique. La réaction, assez lente dans l'éther, est beaucoup plus rapide dans les autres solvants : 100 grammes de pipéronal, dissous dans 150 grammes d'alcool éthylique, ont absorbé 15 litres d'hydrogène en deux heures, le poids de noir de platine employé étant de 12 grammes.

L'alcool ainsi préparé est très pur de premier jet et si on le fait cristalliser dans un mélange de benzine et de pétrole, on a de fines aiguilles soyeuses fondant à 53°-54°.

ACÉTATE DE PIPÉRONYLE. — On le prépare en chauffant vers 140° l'alcool avec un léger excès d'anhydride acétique. C'est un liquide visqueux qui bout à 153°-154° sous 14 mm.

$$n_D^{48} = 1,528, \quad d_4^{48} = 1,240.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 48,16 \\ \text{Calculé.} & 47,98 \end{array}$$

Détermination du poids moléculaire par saponification :
Acétate, 5 gr. 03; solution normale de potasse, 25°95.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Poids moléculaire.} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 194 \\ \text{Calculé.} & 194 \end{array}$$

1. Decker et Koch, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1905, t. XXXVIII, p. 1739.
2. Haller, *Comptes rendus*, 1899, t. CXXVIII, p. 1293.

BENZOATE DE PIPÉRONYLE. — L'action directe du chlorure de benzoyle sur l'alcool pipéronylique ne donne que des produits de condensation complexes. Au contraire, la réaction de Baumann conduit à de bons résultats; on obtient ainsi un solide très soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, la benzine, moins soluble dans l'alcool. Cristallisé dans ce dernier solvant, il se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 66°.

Détermination du poids moléculaire par saponification :

Benzoate, 4 gr. 542; solution normale de potasse, 17^{cc} 95.

<i>Poids moléculaire</i>	}	Trouvé.	253
		Calculé.....	256

Réduction de l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CHO$.

L'aldéhyde cinnamique possédant un chaînon éthylénique, il était à prévoir que la réduction porterait non seulement sur la fonction aldéhyde mais aussi sur la double liaison. L'hydrogénation de cette aldéhyde conduit, en effet, à l'alcool phénylpropylique $C^6H^5CH^2CH^2CH^2OH$. On pouvait penser que l'hydrogénation se ferait peut-être en deux phases, en donnant d'abord soit l'aldéhyde phénylpropylique, soit l'alcool cinnamique et ensuite l'alcool phénylpropylique⁽¹⁾.

Si on fixe seulement deux atomes d'hydrogène sur la molécule d'aldéhyde cinnamique, on n'obtient pas un corps unique, mais un mélange d'alcools et d'aldéhydes. En agitant ce mélange avec du bisulfite de soude, on enlève les aldéhydes; on extrait le résidu à l'éther, on chasse le solvant au bain-marie et, en pesant le liquide qui reste, on a la quantité d'alcools formés.

On trouve ainsi que le mélange contient $\frac{2}{3}$ d'alcools et $\frac{1}{3}$ d'aldéhydes.

1. On verra en effet plus loin que, pour certaines cétones éthyléniques (benzylidène-acétone, carvone, etc.), la réduction se fait en plusieurs phases distinctes, ce qui permet d'obtenir les produits intermédiaires si l'on arrête l'hydrogénation en temps opportun.

Cette méthode, quoique peu précise, est suffisante pour montrer que l'hydrogénation ne se fait pas en deux phases successives : la double liaison et la fonction aldéhyde s'hydrogènent simultanément dans le mélange, la réduction de celle-ci étant un peu plus rapide que celle de la double liaison.

Si on laisse la réduction s'effectuer complètement, il se fixe quatre atomes d'hydrogène et l'on obtient l'alcool phénylpropylique avec un rendement d'environ 85 %.

L'absorption du gaz est ici beaucoup plus lente que pour les aldéhydes, dont la fonction est directement liée au noyau benzénique : 50 grammes d'aldéhyde cinnamique, dissous dans 150 grammes d'acétate d'éthyle, ont exigé douze heures pour être complètement hydrogénés, la quantité de platine employé étant de 10 grammes. L'alcool ainsi obtenu bout à 120°-121° sous 13 mm.

$$n_D^{17} = 1,528,$$

$$d_4^{17} = 1,007.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 41,60 \\ \text{Calculé.} & 41,76 \end{array} \right.$$

Ce sont là les constantes physiques de l'alcool phénylpropylique.

En résumé, d'après les multiples exemples qui précèdent, on voit que la méthode au noir de platine est d'un emploi commode et rapide et qu'elle permet de transformer avec d'excellents rendements les aldéhydes aromatiques en alcools correspondants.

CHAPITRE III

Réduction des aldéhydes grasses.

La transformation des aldéhydes en alcools ne présente pas le même intérêt en série grasse qu'en série aromatique.

C'est le problème inverse qui se pose ici, les aldéhydes n'étant guère préparées que par déshydrogénation des alcools.

La méthode de MM. Sabatier et Senderens constitue d'ailleurs une excellente solution de ces deux problèmes inverses, l'emploi du nickel ou du cuivre permettant le plus souvent d'atteindre le but désiré. J'ai cependant cherché à réduire par le noir de platine quelques aldéhydes grasses afin de bien établir la généralité de cette méthode.

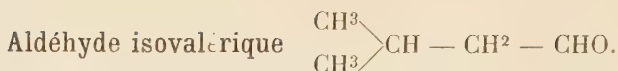
Les essais ont porté sur les aldéhydes acétique, isovalérique, cœnanthylique et sur le citral.

Aldéhyde ordinaire $\text{CH}_3 - \text{CHO}$.

Tandis que la solution aqueuse de formol ne donne lieu à aucune absorption d'hydrogène en présence de platine, l'aldéhyde ordinaire étendue d'eau s'hydrogène régulièrement et se transforme en alcool éthylique.

La réduction est assez lente : 40 grammes d'aldéhyde, étendus de 100 grammes d'eau, ont absorbé 20 litres d'hydrogène en vingt-quatre heures, la quantité de platine employée étant de 15 grammes. La réduction est complète; la solution ne rougit plus la fuchsine décolorée et ne réduit plus l'azotate d'argent ammoniacal. Le liquide, traité par le carbonate de potasse, donne deux couches dont la supérieure distille entre 78° et 84° . Elle est constituée par de l'alcool éthylique contenant un peu d'eau.

Dans cette réduction, il ne se forme donc pas trace de produits d'aldolisation ni de condensation.



L'aldéhyde isovalérique, dans l'éther ou l'acide acétique, s'hydrogène lentement en présence de noir de platine pour donner l'alcool isoamylique.

27 grammes d'aldéhyde isovalérique, récemment distillée, étendus de 60 grammes d'éther, ont absorbé 7 litres d'hydrogène en quinze heures, en présence de 8 grammes de platine.

Après avoir chassé l'éther, il a passé à la distillation 20 grammes d'alcool isoamylique bouillant à 126°-130°.

$$n_D^{14} = 1,4097,$$

$$d_4^{14} = 0,817.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 26,67 \\ \text{Calculé.} & 26,64 \end{array} \right.$$

L'hydrogénation ne s'est pas montrée plus rapide dans l'acide acétique que dans l'éther.

Aldéhyde œnanthylique $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}.$

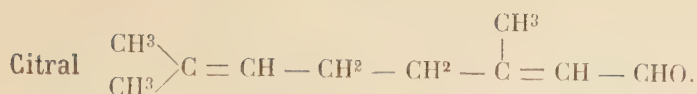
L'œnanthol se réduit plus facilement que l'aldéhyde isovalérique. On peut l'étendre d'alcool ou mieux d'éther : 28 grammes d'œnanthol fraîchement distillé, dissous dans 100 grammes d'éther, ont fixé 5 lit. 6 d'hydrogène en quatre heures, en présence de 12 grammes de platine.

Le produit formé est constitué par l'alcool heptylique qui, après rectification, bout à 174°-176° sous la pression normale, et à 76° sous 12 mm.

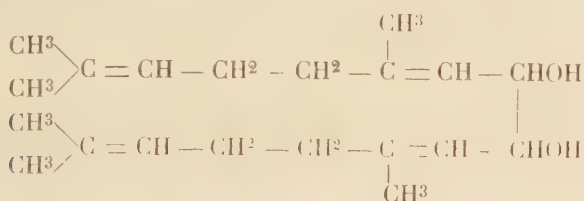
$$n_D^{16} = 1,4528,$$

$$d_4^{16} = 0,825.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 36,01 \\ \text{Calculé.} & 35,84 \end{array} \right.$$



La réduction du citral a été effectuée par plusieurs auteurs qui mirent en œuvre des procédés très variés. C'est d'abord Tiemann⁽¹⁾ qui indique que le citral est susceptible de se transformer en géraniol sous l'action du sodium et de l'alcool. Ce procédé ne donne au contraire à Verley que de médiocres résultats⁽²⁾ ; l'amalgame de sodium en milieu acide ou alcalin se montre tout aussi inefficace ; en revanche, le zinc et l'acide acétique le conduisent au glycol non saturé.



Récemment⁽³⁾, Skita, par réduction catalytique du citral en présence de palladium colloïdal, obtint du citronellal, du citronellol et un produit de condensation $\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}$.

J'ai étudié l'hydrogénation du citral en présence de noir de platine, en employant d'abord l'éther comme solvant. L'absorption du gaz est très rapide au début et donne lieu à un dégagement de chaleur notable ; mais, à la fin de l'opération, la vitesse devient très faible : c'est ainsi que dans une expérience portant sur 130 grammes de citral, étendus de 150 grammes d'éther, l'absorption d'hydrogène, en présence de 15 grammes de platine, fut de 52 litres pendant les six premières heures, alors que la réduction eut une durée totale de trente heures et que le volume de gaz absorbé fut en tout de 58 litres, soit 6 litres pendant les vingt-quatre dernières heures.

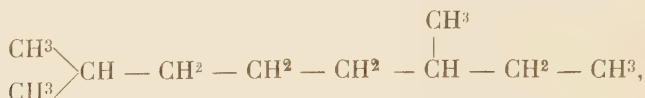
1. Tiemann, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1893, t. XXVI, p. 2708.

2. Verley, *Bul. Soc. Ch.*, t. XXI, p. 408.

3. Skita, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1909, t. XLII, p. 1634.

Si on soumet à la distillation le produit ainsi formé, on a trois fractions : la première, environ 25 %₀, passe à 60°-70° sous 15 mm.; la seconde, de beaucoup la plus importante (60 à 65 %₀), bout vers 105°-110° dans le vide; la troisième, assez faible (8 à 10 %₀), distille à 180°-190° sous 15 mm.

PREMIÈRE FRACTION. — Après rectification, elle distille à 158°-159°; elle est constituée par un liquide mobile à odeur agréable, qui n'est autre que le 2-6 diméthylactane



ainsi que le prouvent ses constantes physiques :

$$n_D^{45} = 1,414, \quad d_4^{45} = 0,733.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 48,39 \\ \text{Calculé.} & 48,13 \end{array} \right.$$

Ces constantes sont celles qu'Enklaar⁽¹⁾ a données pour le diméthylactane, obtenu par hydrogénation, en présence de nickel, du géraniol, du linalol ou de l'ocimène.

2^e FRACTION. — Après rectification, elle bout à 107°-108° sous 12 mm. Elle est constituée par l'alcool saturé, le 2-6 diméthylactane-ol-8. Elle ne contient plus d'aldéhyde si toutefois on a pris soin, lors de la filtration du liquide en vue de le séparer du platine, d'opérer dans une atmosphère de gaz carbonique, pour éviter toute oxydation sur le filtre.

Les constantes physiques de cet alcool ne varient pas lorsqu'on essaye de le purifier par l'intermédiaire de son phtalate acide.

$$n_D^{48} = 1,438, \quad d_4^{48} = 0,830.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 49,34 \\ \text{Calculé.} & 49,65 \end{array} \right.$$

1. Enklaar, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1908, t. XLI, p. 2084.

Analyse. — 0^{gr} 2187 de substance ont donné 0^{gr} 2775 d'eau et 0^{gr} 6104 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O.
H.....	14,09	13,92
C.	76,11	75,95

Cet alcool déjà préparé par différents chimistes, a été obtenu en particulier par Willstätter⁽¹⁾ en hydrogénant le géraniol à l'aide du noir de platine.

3° FRACTION. — Cette fraction, distillant à 180°-190° dans le vide, semble être un produit de doublement de la molécule ; comme j'en avais assez peu, je n'en ai pas fait l'étude.

HYDROGÉNATION DU CITRAL DANS L'ALCOOL AQUEUX. — Si au lieu d'éther, on emploie comme solvant l'alcool aqueux à 75 % environ, la réduction du citral est plus rapide et la proportion de carbure formé se trouve beaucoup diminuée ainsi que celle du produit de condensation.

L'hydrogénation de 38 grammes de citral, dans 100 grammes d'alcool à 75 %, a donné 2 grammes de carbure, 30 grammes d'alcool saturé et 1 gramme de produit de condensation.

L'emploi de l'alcool aqueux permet donc d'abaisser la proportion de carbure à environ 5 % et d'annuler presque complètement la formation de produits de condensation.

C'est là un exemple de l'influence que peut exercer le solvant, non seulement sur la vitesse, mais aussi sur l'orientation de la réaction. C'est un point sur lequel j'aurai à revenir plusieurs fois au cours de ce travail.

1. Willstätter, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1908, t. XLI, p. 1475.

CHAPITRE IV

Réduction des cétones grasses.

Le procédé le plus anciennement employé pour transformer les cétones en alcools secondaires consiste à faire réagir le sodium ou son amalgame en présence d'alcool ou d'eau. Ce procédé a l'inconvénient de donner naissance à d'abondants produits de condensation, à des pinacones, et le rendement en alcool se trouve ainsi fortement diminué.

La réduction des cétones grasses par la méthode de MM. Sabatier et Senderens donne, au contraire, d'excellents rendements en alcools secondaires, sans formation de produits accessoires.

L'hydrogénation à froid, en présence de noir de platine, conduit à de semblables résultats; mais la vitesse de réaction est en général beaucoup plus faible ici que dans le cas des aldéhydes aromatiques et, de plus, le choix du solvant a souvent une grande importance sur la marche de la réaction.

J'ai fait porter les essais sur l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, la propione, la butyrene et sur l'acétylacétone et l'acétylacétate d'éthyle.

Acétone ordinaire.

L'acétone ordinaire, agitée en présence de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène, donne lieu à une absorption rapide du gaz; mais bientôt la vitesse de réaction se ralentit; au bout de peu de temps, elle devient pratiquement nulle et ceci avant que la réduction ne soit achevée.

Je crus d'abord à l'existence d'une réaction limitée; mais, d'une part, la limite était variable d'une opération à l'autre, et, d'autre part, le mélange ainsi obtenu, remis en expérience avec

un noir de platine neuf, absorbait à nouveau de l'hydrogène. On pouvait donc croire que la réduction était arrêtée uniquement par la fatigue du catalyseur.

Or, si au moment où l'absorption devient très faible, on renouvelle l'atmosphère gazeuse du récipient par un courant d'hydrogène, on voit l'absorption recommencer, bien qu'on n'ait introduit ni cétone, ni platine nouveau.

L'arrêt de la réaction n'est donc pas imputable à la fatigue du catalyseur, mais bien plutôt à la production d'un gaz inerte qui, se formant dans le récipient, y remplace peu à peu l'hydrogène.

Voici, à titre d'exemple, le début d'une semblable opération effectuée sur l'acétone sans solvant :

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
2 litres.	6 minutes.	3 minutes.
4 —	12 —	3 —
6 —	18 —	3 —
8 —	29 —	5,5
9 —	39 —	10 —
10 —	52 —	13 —
11 —	70 —	18 —
12 —	97 —	27 —
13 —	150 —	53 —

Renouvelé l'atmosphère gazeuse par un courant d'hydrogène.

2 litres.	12 minutes.	6 minutes.
4 —	24 —	6 —
6 —	39 —	7,5
7 —	50 —	11 —
8 —	70 —	20 —

Renouvelé l'atmosphère par un courant d'hydrogène.

2 litres.	14 minutes.	7 minutes.
4 —	29 —	7,5
.		

D'après le tableau précédent, on voit que lorsque la vitesse d'absorption diminue, il suffit de renouveler l'atmosphère gazeuse pour que cette vitesse s'accroisse aussitôt.

Pour interpréter ces résultats, il est naturel d'admettre qu'au cours de la réaction, il se forme un gaz qui remplace peu à peu l'hydrogène dans le récipient et, par suite, empêche la réaction de se poursuivre (1).

Afin d'éviter la formation de ces produits accessoires, j'ai essayé de diluer l'acétone dans différents solvants : l'éther ordinaire, l'acide acétique n'ont pas sensiblement modifié les résultats précédents ; l'emploi de l'eau, au contraire, m'a permis de réduire complètement l'acétone et de la transformer en alcool isopropylique.

La réaction est alors assez lente : 60 grammes d'acétone dans 60 grammes d'eau, en présence de 15 grammes de platine, n'ont été réduits qu'au bout de 15 heures.

Le liquide ainsi obtenu, additionné de carbonate de potasse, se sépare en deux couches. La couche supérieure, séchée sur le carbonate de potasse, distillée sur la baryte anhydre, puis sur un peu de sodium, bout à 82°-83°.

$$n_D^{17} = 1,380, \quad d_4^{17} = 0,795.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 17,49 \\ \text{Calculé.} & 17,43 \end{array} \right.$$

Ce sont là les constantes de l'alcool isopropylique.

Dans cette préparation de l'alcool isopropylique, il ne se forme pas trace de pinacone, de sorte que le rendement en alcool est excellent ; malheureusement, le catalyseur se fatigue très vite et, de plus, au bout de cinq ou six opérations, il a perdu presque toute activité.

1. Afin de soumettre ce gaz à l'analyse eudiométrique, je l'ai au préalable débarrassé des traces d'acétone et du gaz carbonique qu'il contenait (l'acide carbonique avait été introduit pour chasser le gaz du récipient et le recueillir). A cet effet, je l'ai fait barboter dans de l'eau, de la ponce sulfurique et dans une solution concentrée de potasse. La combustion dans l'eudiomètre de 2 c. c. du gaz ainsi traité a exigé 5 c. c. 6 d'oxygène et produit 3 c. c. 2 de gaz carbonique. Cette analyse, sans permettre de trouver la composition du mélange, montre qu'il est constitué, au moins partiellement, par des carbures d'hydrogène. Elle s'accorderait en particulier avec un mélange à volumes égaux de propane et d'hydrogène.

Réduction de la méthyléthylcétone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}_5$.

La méthyléthylcétone, en solution dans l'eau ou l'acide acétique, est réduite par l'hydrogène en présence de noir de platine. La réaction est peu rapide : 18 grammes de méthyléthylcétone dans 30 grammes d'acide acétique ont exigé trois heures pour absorber 5 lit. 6 d'hydrogène, le poids de platine employé étant de 10 grammes. Il se forme ainsi uniquement du méthyléthylcarbinol. On le sépare de l'acide acétique par addition d'eau alcaline et extraction à l'éther ; on le sèche sur le carbonate de potasse, et après rectification sur de la baryte anhydre, il bout à $99^\circ\text{--}100^\circ$.

$$n_D^{17} = 1,399,$$

$$d_4^{17} = 0,810.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 22,09 \\ \text{Calculé...} & 22,03 \end{array} \right.$$

Ces constantes physiques sont celles du méthyléthylcarbinol.

Réduction de la propione $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}_5$.

L'hydrogénation de la propione dans l'éther, l'alcool méthylique, anhydre ou aqueux, ne m'a pas donné de bons résultats : l'absorption du gaz est très lente et s'arrête avant que la réduction ne soit achevée. Si, comme solvant, on emploie l'acide acétique, la réaction est plus rapide, et la transformation en diéthylcarbinol est complète : 20 grammes de propione, dissous dans 40 grammes d'acide acétique, en présence de 8 grammes de platine, ont absorbé 5 lit. 4 d'hydrogène en une heure.

L'alcool formé, séparé comme précédemment de l'acide acétique, séché et rectifié sur la baryte anhydre, bout à $114^\circ\text{--}115^\circ$.

$$n_D^{15} = 1,4126,$$

$$d_4^{15} = 0,822.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 26,66 \\ \text{Calculé...} & 26,64 \end{array} \right.$$

Ces constantes physiques sont celles du diéthylcarbinol.

Réduction de la butyrone $C^3H^7 - CO - C^3H^7$.

La butyrone se comporte en tout point comme la propione : l'hydrogénation, pénible et incomplète dans l'éther, se fait aisément dans l'acide acétique.

20 grammes de butyrone, dans 40 grammes d'acide acétique, en présence de 8 grammes de platine, ont absorbé 4 lit. 5 d'hydrogène en une heure et demie.

L'alcool retiré du mélange, comme il a été dit plus haut, bout à 153°, point d'ébullition du dipropylcarbinol.

$$n_D^{15} = 1,4226, \quad d_4^{15} = 0,822.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 35,90 \\ \text{Calculé.} & 35,84 \end{array} \right.$$

Réduction de l'acétylacétone $CH^3 - CO - CH^2 - CO - CH^3$.

J'ai étudié la réduction catalytique de l'acétylacétone qui possède deux fonctions cétone ; il était intéressant de voir si la méthode au platine était susceptible de fixer quatre atomes d'hydrogène et de conduire ainsi au glycol.

Combes ⁽¹⁾, qui le premier obtint l'acétylacétone, en étudia l'hydrogénation par les procédés alors connus : l'acide iodhydrique conduit au propane ou, par action plus ménagée, à l'iodure d'amyle secondaire $CH^3 - CHI - C^3H^7$. La solution aqueuse d'acétylacétone, traitée par l'amalgame de sodium, donne de l'alcool isopropylique et de la pinacone ; en opérant en milieu acide, chlorhydrique ou acétique, Combes crut obtenir le glycol $CH^3 - CHOH - CH^2 - CHOH - CH^3$ qu'il indique comme bouillant à 180°. Poray et Coschitz ⁽²⁾ ont montré que ce dernier corps obtenu par Combes n'était que l'hydracétylacétone $CH^3 - CHOH - CH^2 - CO - CH^3$ et non le glycol qui bout à 197°.

1. Combes, *Ann. de Ph. et Ch.*, 1887, 6^e sér., t. XII, p. 229.

2. Poray et Coschitz, *J. Soc. Ch. Rus.*, t. XXXV, p. 1112.

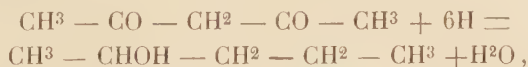
Pour obtenir celui-ci, ces savants réduisent l'hydracétylacétone par l'amalgame de sodium en présence de gaz carbonique.

Enfin, tout récemment, M. E. Bauer ⁽¹⁾ obtint ce glycol avec un rendement de 72 à 75 % en hydrogénant l'acétylacétone par le sodium et l'alcool absolu.

La réduction de l'acétylacétone se fait facilement en présence de noir de platine, que l'on opère sur le corps seul ou dilué dans un solvant comme l'éther, l'alcool ou l'eau : ainsi 40 grammes d'acétylacétone, mélangés à 40 grammes d'éther, ont absorbé 20 litres d'hydrogène en cinq heures, en présence de 10 grammes de platine. Quel que soit le solvant employé, la quantité de gaz absorbé est toujours supérieure à quatre atomes d'hydrogène par molécule de cétone. On n'a donc pas transformation intégrale d'acétylacétone en glycol, mais une réduction plus avancée.

A la distillation, outre un peu d'eau, on obtient une fraction qui passe entre 100° et 130°, et une partie beaucoup plus importante qui bout vers 100° dans le vide.

1^{re} FRACTION. — La fraction 100-130°, agitée avec du bisulfite pour enlever les traces d'acétylacétone qui peuvent subsister, lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée, bout à 119°-121°. C'est de l'alcool amylique secondaire formé d'après la réaction



ce qui explique et la production d'eau et l'excès d'hydrogène absorbé.

Le liquide ainsi obtenu est bien de l'alcool amylique secondaire; il en a les constantes physiques : Eb. 119°-121°

$$n_D^{19} = 1,407, \quad d_4^{19} = 0,811.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 26,71 \\ \text{Calculé.} & 26,64 \end{array} \right.$$

1. E. Bauer, *Comptes rendus*, 1912, t. CLIV, p. 1092.

Le rendement en alcool amylique est d'environ 20 % quand on emploie l'éther comme solvant. Si on fait la réduction au sein de l'eau, la formation d'alcool amylique est diminuée, mais non complètement supprimée.

2° FRACTION. — La fraction qui bout vers 100° dans le vide est constituée par le glycol $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$; on le purifie aisément par distillation, les produits qui l'accompagnent, alcool amylique et traces d'acétylacétone, ayant un point d'ébullition situé beaucoup plus bas que celui du glycol. Celui-ci bout, en effet, à 98° sous 12 mm. (102°-103° sous 15 mm., Bauer).

$$n_D^{14} = 1,437, \quad d_4^{14} = 0,966.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 28,20 \\ \text{Calculé.} & 28,16 \end{array}$$

Ce glycol est obtenu avec un rendement d'environ 50 %.

Réduction de l'acétylacétate d'éthyle $\text{CH}^3\text{COCH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

La réduction de l'acétylacétate d'éthyle n'a été réalisée par aucune des méthodes habituelles; c'est à l'aide de procédés détournés que l'on a préparé l'alcool correspondant à cette cétone.

Curtius et Muller⁽¹⁾, par l'action de l'acide nitreux sur l'éther β aminobutyrique, ont obtenu le β oxybutyrate d'éthyle bouillant à 170°.

Tischtsenko⁽²⁾ a préparé ce même alcool en faisant réagir l'alcoolate d'aluminium sur l'aldéhyde ordinaire; le produit ainsi formé bout à 72°-74° sous 8 mm.

On peut aisément arriver à cet alcool par l'emploi de la méthode au noir de platine. Pour effectuer la réduction, il

1. Curtius et Müller, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 1277.

2. Tischtsenko, *Central Blatt*, 1906, t. II, p. 1311.

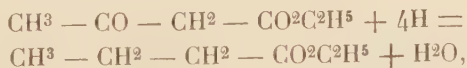
convient d'ajouter à l'acétylacétate d'éthyle fraîchement distillé un peu d'éther ordinaire; on augmente ainsi la vitesse de la réaction.

Dans toutes les opérations, j'ai toujours eu un léger excès d'hydrogène absorbé : ainsi 65 grammes d'acétylacétate d'éthyle, mélangés à 65 grammes d'éther, ont été réduits au bout de sept heures, en présence de 7 grammes de platine. Le volume de gaz absorbé fut de 13 litres au lieu de 11 lit. 2.

D'autre part, quand on distille le produit formé, on trouve d'abord un peu d'eau, puis un liquide passant entre 110° et 125° sous la pression normale et, enfin, la partie de beaucoup la plus importante, qui bout à 76°-77° sous 15 mm.

PREMIÈRE FRACTION. — La fraction 110°-125° (environ 15 %), séchée sur le chlorure de calcium et rectifiée, distille à 120°-122°.

Elle est constituée par du butyrate d'éthyle, obtenu suivant l'équation.



La détermination du poids moléculaire de ce corps par saponification a en effet donné :

Substance, 1 gr. 713. Volume de potasse normale, 14^{cc} 9.

<i>Poids moléculaire.</i>	{	Trouvé.	115
		Calculé.	116

Ici, comme pour l'acétylacétone, une partie de la cétone mise en œuvre se trouve donc réduite jusqu'au carbure saturé. Ceci explique à la fois l'excès du volume de gaz et la formation d'eau.

β OXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$.

Le produit principal de la réduction est l'alcool $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$. C'est un liquide d'une

mobilité analogue à celle de l'éther acétylacétique (1); il bout à 76°-77° sous 15 mm. et vers 180°-185° sous la pression normale, en s'altérant partiellement, pour donner des produits de condensation qui restent dans le ballon

$$n_D^{17} = 1,422, \quad d_4^{17} = 1,012.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \begin{cases} \text{Trouvé.} & 32,82 \\ \text{Calculé.} & 33,11 \end{cases}$$

Analyse. — 0 gr. 2282 de substance ont donné 0 gr. 186 d'eau et 0 gr. 4539 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ₆ H ₁₂ O ₃ .
H.	9,06	9,09
C.	54,24	54,54

En résumé, on voit que la méthode au noir de platine, appliquée en série grasse, permet d'obtenir avec de bons rendements les alcools secondaires et les glycols à partir des cétones et des dicétones. Mais l'hydrogénation est en général bien moins rapide que dans le cas des aldéhydes aromatiques; de plus, le choix du solvant a souvent une grande importance sur la vitesse de réaction et parfois même sur les résultats finaux; l'acide acétique est un des solvants qui conviennent le mieux.

Cette méthode pourra être utilisée avec fruit surtout dans le cas des corps qui ne sauraient, sans altération, subir la température nécessitée par l'emploi du nickel réduit.

1. Curtius et Müller ont obtenu cet alcool sous forme d'un liquide épais bouillant à 170°.

CHAPITRE V

Réduction des cétones aromatiques.

J'ai étudié l'hydrogénation de la benzophénone et de l'acétophénone.



La réduction de la benzophénone a été effectuée par Linneman ⁽¹⁾ qui, employant l'amalgame de sodium et l'alcool aqueux, obtint le diphenylcarbinol avec un rendement de 60 %.

Plus tard, Zagoumenny ⁽²⁾, en chauffant en tube scellé la benzophénone avec une solution alcoolique de potasse, prépara le diphenylcarbinol avec un rendement de 75 %.

La réduction catalytique de la benzophénone nécessite l'emploi d'un noir de platine très actif : un échantillon de platine, ayant servi dans plusieurs expériences, ne donna lieu à aucune absorption d'hydrogène avec la benzophénone, alors qu'il provoquait aisément la réduction de la vanilline, de la benzylidène-acétone et même de l'acétophénone.

Même avec un catalyseur très actif, l'hydrogénation de la benzophénone est toujours lente : 18 grammes de cette cétone, dissous dans 40 grammes d'éther, ont absorbé 2 lit. 5 d'hydrogène en trois heures, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Par évaporation du solvant, on a le diphenylcarbinol, fondant à 67°-68°.

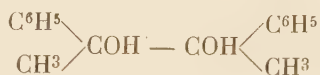
L'emploi de l'acide acétique comme solvant ne semble pas faciliter la réduction de la benzophénone.

1. Linneman, *Lieb. An. d. Ch.*, 1865, t. CXXXIII, p. 6.

2. Zagoumenny, *ibid.*, 1876, t. CLXXXIV, p. 174.

Acétophénone $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

La réduction de l'acétophénone a été effectuée par différents auteurs qui mirent en œuvre des procédés variés : Emmerling et Engler ⁽¹⁾, avec l'amalgame de sodium et l'alcool aqueux, obtiennent à côté de la pinacone



le méthylphénylcarbinol. Klages et Allendorf ⁽²⁾ préparent ce même carbinol par le sodium et l'alcool; le rendement est d'environ 40 %. Darzens ⁽³⁾, par l'emploi du nickel réduit, arrive suivant l'activité du catalyseur, soit à l'éthylbenzène, soit à l'éthylcyclohexane, mais dans aucun cas il ne se forme de méthylphénylcarbinol.

La réduction de l'acétophénone peut être effectuée par l'hydrogène en présence de noir de platine; il se fixe ainsi non 2, mais 10 atomes d'hydrogène par molécule de cétone, laquelle est intégralement transformée en éthylcyclohexane, et ceci quel que soit le solvant employé : éther, alcool, acide acétique, anhydride acétique, etc.

La réduction est un peu plus rapide dans l'acide acétique que dans l'éther; la vitesse, grande au début, commence à décroître lorsqu'il y a environ 30 litres d'hydrogène de fixés par molécule de cétone; ce ralentissement dans la vitesse ne se produit donc pas, comme on aurait pu le penser, au moment où se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone.

1. Emmerling et Engler, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1873, t. VI, p. 1006.

2. Klages et Allendorf, *ibid.*, 1898, t. XXXI, p. 1003.

3. Darzens, *Comptes rendus*, 1904, t. CXXXIX, p. 868.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une semblable opération :

Acétophénone, 24 grammes; acide acétique, 80 grammes; platine, 12 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
2 litres.	8 minutes.	4 minutes.
4 —	16 —	4 —
6 —	24 —	4 —
8 —	35 —	5,5 —
10 —	49 —	7 —
12 —	67 —	9 —
14 —	90 —	11,5 —
16 —	118 —	14 —
18 —	152 —	17 —
20 —	190 —	19 —
21 —	220 —	30 —
21,6	270 —	83 —

Le produit obtenu dans cette réduction est l'éthylcyclohexane, ce qui explique l'absorption de 5 molécules d'hydrogène.



Si on opère en présence d'acide acétique, comme dans l'exemple précédent, le carbure forme une couche surnageant l'acide; on l'en sépare complètement par addition d'eau.

Le carbure, séché sur le chlorure de calcium et rectifié, bout à 132°-134°.

$$n_{\text{D}}^{17} = 1,436, \quad d_4^{17} = 0,793.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 36,92 \\ \text{Calculé.} & 36,82 \end{array} \right.$$

Cette hydrogénation du noyau benzénique, que nous rencontrerons encore à propos de la benzylidène-acétone, est à rapprocher des travaux de Willstätter ⁽¹⁾ qui, par ce même procédé, réduit la benzine, le toluène, le phénol, l'aniline, etc. Les résultats que j'ai obtenus avec les aldéhydes aromatiques semblent indiquer que certaines substitutions dans le noyau benzénique le rendent plus stable vis-à-vis de cette méthode d'hydrogénation. En effet, des corps comme les aldéhydes anisique, salicylique, la vanilline, le pipéronal, n'ont pas donné trace de réduction dans le noyau, alors que le platine employé était susceptible de provoquer l'hydrogénation de la benzine, du toluène, de l'acétophénone, de la benzylidène-acétone.

PRÉPARATION DU MÉTHYLPHÉNYLCARBINOL $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C}_6\text{H}_5$.

— Si on arrête l'hydrogénation de l'acétophénone au moment précis où se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, on n'a pas un corps unique, mais un mélange de cétones et d'alcools qui distille entre 87° et 96° sous 15 mm.

J'ai cherché si, au lieu d'éther ou d'acide acétique, on ne pourrait employer un solvant convenable, permettant d'obtenir le méthylphénylcarbinol. L'alcool aqueux m'a donné des résultats satisfaisants; au sein de l'alcool à 60%, la réduction est plus lente que dans l'éther, surtout vers la fin de l'opération; en revanche, en arrêtant l'expérience quand se trouve absorbée une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, on a un liquide qui distille à point fixe (96° sous 15 mm.) et qui possède les constantes physiques du méthylphénylcarbinol :

$$n_D^{15} = 1,526, \quad d_4^{15} = 1,008.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 37,13 \\ \text{Calculé...} & 37,16 \end{array} \right.$$

1. Willstätter, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1912, t. XLV, p. 1471.

Malheureusement, cette réduction de l'acétophénone dans l'alcool aqueux nécessite l'emploi d'un catalyseur très actif; de plus, ici comme dans le cas de l'acétone ordinaire, le noir de platine perd rapidement ses propriétés et ne peut servir qu'à un petit nombre d'opérations successives.

J'ai essayé de préparer le cyclohexylphénylcarbinol; afin de protéger la fonction alcool du méthylphénylcarbinol contre la déshydratation, je l'ai éthérifiée par l'acide acétique; or, cet acétate, soumis à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine, donne de l'éthylcyclohexane et de l'acide acétique, que l'on emploie comme solvant l'éther ou l'acide acétique.

L'éthérification ne protège donc pas ici la fonction alcool contre la transformation en carbure.

Ce fait est à rapprocher de la réduction de la fonction éther-oxyde que M. Lespieau a observée dans l'hydrogénation catalytique, à l'aide de noir de platine, des éthers-oxydes de différents glycols acétyléniques et en particulier des éthers diméthyliques de l'octadène-diol⁽¹⁾ et du butène-diol⁽²⁾. A côté des diéthers des glycols saturés, M. Lespieau a, en effet, obtenu les monoéthers des alcools correspondants.

1. Lespieau, *Comptes rendus*, 1910, t. CL, p. 1761.

2. *Ibid.*, *Ann. de Ph. et Ch.*, 1912, 8^e sér., t. XXVII, p. 174.

CHAPITRE VI

Réduction des cétones cycliques.

Comme cétones cycliques, j'ai étudié, au point de vue de leur transformation en alcools, la cyclopentanone, la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone.

Cyclopentanone C^5H^8O .

La réduction de la cyclopentanone a été effectuée tout récemment par MM. Godchot et Taboury ⁽¹⁾ à l'aide du nickel. Ces savants ont ainsi obtenu un produit qui, par distillation, a donné d'abord un peu de cyclopentane et d'eau, puis une fraction importante (50 %) de cyclopentanol et enfin 40 % d' α cyclopentylpentanone $C^3H^8 - C^5H^7O$.

L'hydrogène, en présence de nickel, donne donc, outre l'alcool correspondant à l'acétone mise en œuvre, un produit de doublement de la molécule.

L'emploi de la méthode au noir de platine conduit à des résultats différents.

Si l'on a soin de diluer la cyclopentanone dans une quantité suffisante d'éther (quatre ou cinq fois son poids), il se fixe une molécule d'hydrogène par molécule de cétone; cette dernière se transforme intégralement en cyclopentanol. Si on emploie la cyclopentanone seule, sans solvant, il y a un léger excès d'hydrogène absorbé, et à côté de l'alcool, on obtient un peu de cyclopentane et d'eau; mais dans aucun cas je n'ai observé la formation de cyclopentylpentanone.

1. Godchot et Taboury, *Ann. de Ph. et Ch.*, 1911, 8^e sér., t. XXV, p. 41.

La réduction de la cyclopentanone est assez rapide : 30 grammes de cyclopentanone, dans 100 grammes d'éther, ont été hydrogénés en quatre heures en présence de 8 grammes de platine.

L'alcool ainsi obtenu bout à 140°-141°.

$$n_D^{18} = 1,453,$$

$$d_4^{18} = 0,946.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 24,57 \\ \text{Calculé...} & 24,54 \end{array} \right.$$

Ce sont les constantes du cyclopentanol.

Cyclohexanone $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$.

L'hydrogénation de la cyclohexanone a été effectuée par Zelinsky⁽¹⁾, qui fit agir le sodium sur cette cétone diluée dans l'éther aqueux ; il obtint ainsi le cyclohexanol.

MM. Sabatier et Senderens⁽²⁾ arrivèrent au même résultat par l'emploi du nickel réduit.

La méthode au noir de platine permet d'hydrogéner très aisément la cyclohexanone. Il convient d'étendre cette cétone de son poids environ d'éther ou d'acétate d'éthyle.

Dans ces conditions, la réduction est rapide ; il se fixe une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, laquelle se transforme intégralement en alcool : 27 grammes de cyclohexanone, dans 27 grammes d'éther, ont absorbé 5 lit. 5 d'hydrogène en 75 minutes, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Le liquide ainsi obtenu, filtré et débarrassé de l'éther, bout à 159°-160° sous la pression normale. Par refroidissement, il se prend en masse ; il fond vers 20°.

Ce sont là les constantes du cyclohexanol.

1. Zelinsky, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1901, t. XXXIV, p. 2800.

2. Sabatier et Senderens, *Comptes rendus*, 1903, t. CXXXVII, p. 1026.

Ayant eu à ma disposition un peu de *métaméthylcyclohexanone*, j'ai constaté que la réduction se faisait aussi facilement que dans le cas de la cyclohexanone ; il est vraisemblable que les dérivés méthylés en ortho et para se comportent de même.

En résumé, les expériences portant sur la cyclopentanone, la cyclohexanone et la méthylcyclohexanone montrent que ces cétones cycliques se réduisent facilement par l'hydrogène en présence de platine, plus facilement que ne le font les cétones aromatiques ; le rendement en alcool étant théorique, on a ainsi un excellent procédé de préparation des alcools cycliques à partir des cétones correspondantes.

CHAPITRE VII

Réduction des cétones éthyléniques.

Ainsi que je l'ai indiqué dans le rapide aperçu historique qui se trouve au début de ce travail, différents auteurs ont étudié la réduction catalytique à froid des cétones éthyléniques. L'hydrogénation les a conduits le plus souvent à la cétone saturée, quelquefois à l'alcool correspondant ; mais, dans aucun cas, une même réaction, effectuée dans les mêmes conditions de pression et de température, n'a pu leur permettre d'arriver à leur choix à la cétone saturée ou à l'alcool.

Or, en utilisant le noir de platine, j'ai souvent pu obtenir à volonté les cétones saturées ou les alcools, sans modifier aucunement les conditions expérimentales. Je développerai ce point au cours de ce chapitre qui comporte l'étude de la benzylidène-acétone, de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

Benzylidène-acétone $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$.

La réduction de la benzylidène-acétone a été tentée par Engler et Leist⁽¹⁾, qui, à cet effet, ont fait agir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de cette cétone. Ils ont ainsi obtenu un corps solide fondant vers 68° qu'ils considèrent comme étant l'alcool $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. Ils n'ont eu de ce corps que des quantités très faibles, trop faibles pour leur permettre de le purifier complètement. Cette expérience, reprise par Harries et Eschenbach⁽²⁾, ne leur donna

1. Engler et Leist, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1873, t. VI, p. 254.

2. Harries et Eschenbach, *ibid.*, 1896, t. XXIX, p. 383.

que des produits résineux, d'où ils ne purent retirer l'alcool annoncé par Engler et Leist. En revanche, par l'emploi de l'amalgame de sodium en milieu acétique, ils obtinrent avec un rendement de 30 % la cétone saturée $C^6H^5CH^2 - CH^2 - CO - CH^3$.

La méthode d'hydrogénation au noir de platine permet de réduire aisément la benzylidène-acétone et l'on peut fixer jusqu'à 10 atomes d'hydrogène par molécule, pour obtenir le cyclohexylbutanol $C^6H^{11} - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$.

Il convient d'employer comme solvant soit l'éther, soit l'acétate d'éthyle.

La réduction, très rapide au début, se ralentit bientôt et ne se termine que très lentement.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération :

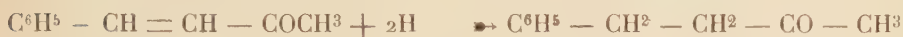
Benzylidène acétone, 39 grammes; éther, 100 grammes; platine, 10 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 2 litres.
2 litres.	4 minutes.	4 minutes.
4 —	8 —	4 —
6 —	12 —	4 —
8 —	24 —	12 —
10 —	43 —	19 —
12 —	68 —	25 —
14 —	101 —	33 —
16 —	139 —	38 —
18 —	187 —	48 —
20 —	245 —	58 —
22 —	321 —	76 —
24 —	423 —	102 —
26 —	543 —	120 —
28 —	705 —	162 —
29,5	900 —	260 —

On voit, par cet exemple, que la réduction est rapide au début, surtout pendant la fixation de 2 premiers atomes d'hydrogène; de plus, elle est alors fortement exothermique. Au contraire, vers la fin de l'opération, la vitesse d'absorption

du gaz devient très faible et la réaction s'accomplit sans dégagement appréciable de chaleur.

La réduction se fait ici en plusieurs phases, et, par ce procédé, on peut à volonté préparer la phénylbutanone, le phénylbutanol ou enfin le cyclohexylbutanol :



Phénylbutanone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Pour préparer cette cétone, il suffit d'hydrogéner la benzylidène-acétone, en ayant soin d'arrêter l'opération au moment où se trouvent absorbés 2 atomes d'hydrogène par molécule de cétone.

Cette réaction est, comme on l'a vu plus haut, très rapide et permet, par suite, de traiter une grande quantité de matière dans une même opération.

La réaction terminée, on filtre le liquide, on chasse le solvant et, pour éliminer les traces d'alcool formé, on passe par l'intermédiaire de la combinaison bisulfitique. A cet effet, on agite le liquide avec la solution commerciale de bisulfite.

Il se forme bientôt un abondant précipité qu'on essore et lave soigneusement à l'eau, puis à l'éther. Le liquide éthéré, évaporé au bain-marie et agité à nouveau avec du bisulfite, donne encore un précipité notable qu'on traite comme le précédent. On décompose ensuite cette combinaison bisulfitique en la chauffant au bain-marie avec du carbonate de soude.

On obtient ainsi la phénylbutanone avec un rendement d'environ 85 %.

C'est un liquide qui bout à 110°-112° sous 12 mm. et 233°-234° à la pression ordinaire.

$$n_D^{17} = 1,514, \quad d_4^{17} = 0,992.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 44,91 \\ \text{Calculé.} & 45,03 \end{array} \right.$$

J'ai caractérisé la phénylbutanone en faisant la semicarbazone qui fond à 144° (142° Klages¹).

L'oxime fond à 87°.

PHÉNYLBUTANOL $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$. — Pour préparer le phénylbutanol, on arrête la réduction de la benzylidène-acétone au moment où se trouvent fixés 4 atomes d'hydrogène, ou mieux un peu avant. On élimine les traces de phénylbutanone en agitant le liquide avec du bisulfite; on peut également passer par l'intermédiaire d'un éther-sel, comme le benzoate, qu'on saponifie après l'avoir séparé par distillation des produits cétoniques.

L'alcool ainsi purifié est obtenu avec un rendement d'environ 80 %; il bout à 116°-117° sous 13 mm.

$$n_D^{19} = 1,513, \quad d_4^{19} = 0,976.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 46,19 \\ \text{Calculé.} & 46,37 \end{array} \right.$$

Cet alcool, refroidi par un jet de chlorure de méthyle, est resté liquide. Il semble donc différent du corps solide entrevu par Engler et Leist. C'est le phénylbutanol liquide obtenu par Klages (*loc. cit.*) dans la réduction de la phénylbutanone à l'aide du sodium et de l'alcool.

1. Klages, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 2313.

Analyse. — 0 gr. 228 de substance ont donné 0 gr. 1963 d'eau et 0 gr. 6638 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O$.
H.....	9,56	9,33
C.....	79,40	80

J'ai préparé l'acétate de cet alcool et son benzoate.

ACÉTATE DE PHÉNYLBUTANOL. — On l'obtient en chauffant vers 140° l'alcool avec un léger excès d'anhydride acétique pendant une heure environ.

Cet acétate est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 123°-124° sous 15 mm.

$$n_D^{16} = 1,4895, \quad d_4^{16} = 0,991.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé....} \quad 55,92 \\ \text{Calculé....} \quad 55,90 \end{array} \right.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Acétate, 3 gr. 3785; solution normale de potasse, 17^{cc}55.

$$\text{Poids moléculaire.....} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé....} \quad 192 \\ \text{Calculé....} \quad 192 \end{array} \right.$$

BENZOATE DE PHÉNYLBUTANOL. — La méthode de Baumann appliquée au phénylbutanol ne donne que des résultats médiocres, la plus grande partie de l'alcool restant inaltéré. Si on chauffe l'alcool avec du chlorure de benzoyle, l'éthérification se produit aisément; par distillation dans le vide, on obtient un corps huileux bouillant à 196° sous 13 mm.; c'est le benzoate de phénylbutanol.

$$n_D^{15} = 1,545, \quad d_4^{15} = 1,058.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé....} \quad 75,86 \\ \text{Calculé....} \quad 75,65 \end{array} \right.$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Substance, 3 gr. 25; solution normale de potasse, 12^{cc}65.

<i>Poids moléculaire</i>	{ Trouvé.....	256
	{ Calculé.....	254

CYCLOHEXYLBUTANOL $C^6H^{14}CH^2 - CH^2 - CHOH - CH^3$. — La réduction complète de la benzylidène-acétone conduit au cyclohexylbutanol.

C'est un liquide à odeur très agréable, qui bout à 112° sous 14 mm.

$$n_D^{17} = 1,467, \quad d_4^{17} = 0,905.$$

<i>Réfraction moléculaire</i> ...	{ Trouvé.....	47,81
	{ Calculé.....	47,55

Analyse. — 0 gr. 1966 de substance ont donné 0 gr. 2275 d'eau et 0 gr. 5494 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}O$.
H.....	12,86	12,82
C.....	76,21	76,92

ACÉTATE DE CYCLOHEXYLBUTANOL. — En chauffant l'alcool avec un léger excès d'anhydride acétique on obtient l'acétate, liquide mobile à odeur agréable, qui bout à 116°-117° sous 13 mm.

$$n_D^{14} = 1,450, \quad d_4^{14} = 0,932.$$

<i>Réfraction moléculaire</i> ...	{ Trouvé.....	57,04
	{ Calculé.....	57,10

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Substance, 3 gr. 129; solution normale de potasse, 15^{cc}65.

<i>Poids moléculaire</i>	{ Trouvé.....	200
	{ Calculé.....	198

BENZOATE DE CYCLOHEXYLBUTANOL. — Le benzoate s'obtient en chauffant l'alcool avec le chlorure de benzoyle. C'est un liquide épais qui bout à 191° sous 13 mm.

$$n_D^{14} = 1,5115, \quad d_4^{14} = 1,009.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 77,16 \\ \text{Calculé.} & 76,83 \end{array}$$

La détermination du poids moléculaire par saponification a donné :

Substance, 3 gr. 971 ; solution normale de potasse, 15^{cc} 10.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Poids moléculaire.} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 263 \\ \text{Calculé.} & 260 \end{array}$$

Si on compare les constantes physiques du phénylbutanol et du cyclohexylbutanol, ainsi que celles de leurs dérivés, on voit comme on pouvait s'y attendre, que les densités et les indices sont nettement plus faibles dans la série du cyclohexylbutanol, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Ébullition.		Indice.		Densité.
Cyclohexylbutanol.	112° (14 mm.)	n_D^{17}	= 1,467	d_4^{17}	= 0,905
Phénylbutanol. . .	116°-117° (13 mm.)	n_D^{19}	= 1,513	d_4^{19}	= 0,976
Acétate de cycl. . .	116°-117° (13 mm.)	n_D^{14}	= 1,450	d_4^{14}	= 0,932
— phén. . .	123°-124° —	n_D^{16}	= 1,4895	d_4^{16}	= 0,991
Benzoate de cycl. . .	191° (13 mm.)	n_D^{14}	= 1,5115	d_4^{14}	= 1,009
— phén. .	196° —	n_D^{15}	= 1,545	d_4^{15}	= 1,058

Oxyde de mésityle. Phorone.

La réduction de l'oxyde de mésityle et de la phorone a été réalisée par Skita (¹), soit seul, soit en collaboration avec Ritter (²), à l'aide du nickel, puis du palladium colloïdal. Par le palladium, ces auteurs ont pu obtenir soit les cétones saturées, soit les alcools correspondants.

La réduction de l'oxyde de mésityle, sous une pression de une atmosphère, les conduit à la méthylisobutylcétone; il ne se forme pas ainsi d'alcool; mais en opérant sous une pression plus élevée (5 atmosphères), la fonction cétone est elle-même réduite avec production de méthylisobutylcarbinol.

La phorone, dès la pression ordinaire, est complètement hydrogénée et transformée en diisobutylcarbinol; pour obtenir la cétone saturée, il est nécessaire d'opérer sous pression réduite (une demi-atmosphère).

Ainsi par le palladium, on peut, en faisant varier la pression, conduire à volonté la réduction et s'arrêter à la cétone saturée, ou au contraire atteindre l'alcool correspondant.

La phorone apparaît comme plus facile à réduire que l'oxyde de mésityle.

L'emploi du noir de platine, comme catalyseur, m'a conduit à des résultats légèrement différents. On peut, *en opérant toujours sous la même pression*, la pression atmosphérique, réduire l'oxyde de mésityle et la phorone et obtenir les cétones ou les alcools saturés. Pour préparer les cétones, il suffit d'arrêter l'opération quand on a fixé 2 atomes d'hydrogène dans le cas de l'oxyde de mésityle, 4 atomes dans le cas de la phorone.

Je signalerai ce détail curieux : tandis qu'en présence de palladium, la phorone s'hydrogène plus facilement que l'oxyde de mésityle, avec le noir de platine c'est l'inverse qui se produit.

1. Skita, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1908, t. XLI, p. 2938; 1909, t. XLII, p. 1627.

2. Skita et Ritter, *ibid.*, 1910, t. XLIII, p. 3393,



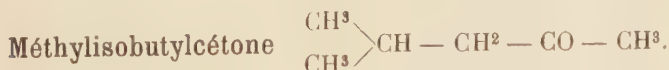
L'oxyde de mésityle, sans solvant, ou mieux dilué dans son poids d'éther, en présence de platine, fixe très rapidement 2 atomes d'hydrogène, puis plus lentement 2 nouveaux atomes de ce gaz.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une semblable opération :

Oxyde de mésityle, 32 grammes; éther, 32 grammes; platine, 8 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
1 litre.....	2 min. 5.....	2 min. 5
2 —.....	5 —.....	2 — 5
3 —.....	7 — 5.....	2 — 5
4 —.....	10 —.....	2 — 5
5 —.....	13 —.....	3 —
6 —.....	16 —.....	3 —
7 —.....	20 —.....	4 —
8 —.....	26 —.....	6 —
9 —.....	44 —.....	18 —
10 —.....	64 —.....	20 —
11 —.....	85 —.....	21 —
12 —.....	114 —.....	29 —
13 —.....	155 —.....	41 —
14 —.....	210 —.....	55 —
14,6.....	270 —.....	100 —

L'examen de ce tableau montre très nettement que la première phase de l'opération, celle pendant laquelle se sature la double liaison, est beaucoup plus rapide que la seconde qui correspond à la réduction de la fonction cétone (25 minutes au lieu de 250).



Si on arrête l'opération au moment où se trouvent fixés 2 atomes d'hydrogène par molécule de cétone, on a un liquide qui distille en entier de 114° à 119° sous la pression normale

et qui contient surtout de la méthylisobutylcétone avec des traces d'oxyde de mésityle et de méthylisobutylcarbinol. Pour purifier la méthylisobutylcétone, on peut passer par la combinaison bisulfite (il est alors préférable de pousser la réduction plus avant et de fixer un peu plus de 2 atomes d'hydrogène, de façon à n'avoir comme impureté que du méthylisobutylcarbinol, plus facile à éliminer que l'oxyde de mésityle). On peut plus simplement agiter le liquide avec un peu d'acide sulfurique à 60 %, qui dissout les alcools et détruit les cétones non saturées (¹).

Le rendement en isobutylméthylcétone est d'environ 80 %.

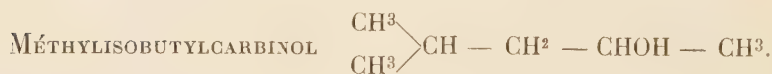
La cétone, régénérée de sa combinaison bisulfite, ou purifiée par l'acide sulfurique, bout à 114°-115°.

$$n_D^{20} = 1,396, \quad d_4^{20} = 0,801.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \begin{cases} \text{Trouvé...} & 30 \\ \text{Calculé...} & 29,90. \end{cases}$$

Analyse. — 0 gr. 2101 de substance ont donné 0 gr. 2303 d'eau et 0 gr. 5517 de gaz carbonique, d'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ₆ H ₁₂ O.
H.....	12,18	12
C.....	71,60	72

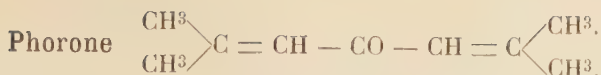


La réduction complète de l'oxyde de mésityle conduit au méthylisobutylcarbinol, qu'on obtient avec un rendement quantitatif. Cet alcool bout à 130°-131°.

$$n_D^{20} = 1,411, \quad d_4^{20} = 0,813.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \begin{cases} \text{Trouvé...} & 31,15 \\ \text{Calculé...} & 31,24 \end{cases}$$

1. Darzens, *Comptes rendus*, 1905, t. CXL, p. 152.



Pour réduire la phorone, qui est solide à la température ordinaire, il est nécessaire d'employer un solvant; le choix de celui-ci a une grande importance : c'est ainsi que les résultats de l'hydrogénation sont différents suivant qu'on s'adresse à l'éther ou l'acide acétique; dans le premier cas, la réduction s'arrête à la diisobutylcétone, tandis que, dans le second, elle se poursuit jusqu'au carbinol.



La phorone, en solution dans l'alcool ou l'éther, ne fixe que 4 atomes d'hydrogène par molécule, pour donner quantitativement la diisobutylcétone.

La réaction est très rapide, surtout dans l'éther : 20 grammes de phorone, dissous dans 40 grammes d'éther, ont fixé 6 lit. 5 d'hydrogène en une demi-heure, la quantité de platine employée étant de 8 grammes.

Le liquide distille en entier de 164° à 166°.

$$n_{\text{D}}^{21} = 1,412,$$

$$d_4^{21} = 0,805.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé. . . .} & 43,88 \\ \text{Calculé. . . .} & 43,71 \end{array} \right.$$

Ce sont là les constantes physiques de la diisobutylcétone.



Si, au lieu d'éther ou d'alcool, on emploie l'acide acétique comme solvant, la phorone peut fixer 6 atomes d'hydrogène et se transformer intégralement en diisobutylcarbinol. Pendant la première partie de l'opération, celle qui correspond à la formation de la cétone saturée, l'absorption du gaz est rapide et donne lieu à un notable dégagement de chaleur; la réduction de la

fonction cétone qui se fait ensuite est nettement plus lente, ainsi que le montre l'exemple suivant :

Phorone, 53 grammes; acide acétique, 75 grammes; platine, 15 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 2 litres.
4 litres.	7 minutes.	3 min. 5 (1).
8 —	13 —	3 —
12 —	18 —	2 — 5
16 —	23 —	2 — 5
17 —	24,5	3 —
18 —	28,5	8 —
20 —	39 —	10 — 5
22 —	52 —	13 —
24 —	68 —	16 —
25 —	82 —	28 —
26 —	102 —	40 —
26,2	120 —	200 —

Le liquide obtenu bout à 174°-175° sous la pression ordinaire.

$$n_D^{21} = 1,423,$$

$$d_4^{21} = 0,809.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé...} \quad 45,31 \\ \text{Calculé...} \quad 45,05 \end{array} \right.$$

Ces constantes physiques sont celles du diisobutylcarbinol.

En résumé, on voit qu'à l'aide du noir de platine on peut réduire l'oxyde de mésityle et la phorone, et que sans faire varier ni la pression ni la température, on peut préparer à volonté les cétones saturées ou les alcools correspondants.

L'hydrogénation est d'ailleurs rapide; comme l'oxyde de mésityle et la phorone sont d'une obtention facile à partir de

1. La vitesse d'absorption ne prend pas dès le début sa valeur maximum, valeur qu'elle n'atteint qu'au bout d'un certain temps; ceci tient à ce que le poids de platine étant grand, la réaction est rapide et la quantité de chaleur dégagée à chaque instant notable; la température augmente jusqu'à ce que l'état d'équilibre thermique soit atteint; or, la vitesse d'absorption croît avec la température.

l'acétone ordinaire, la méthode au noir de platine constitue donc un excellent moyen de préparation de la méthylisobutylcétone, du méthylisobutylcarbinol, de la diisobutylcétone et du diisobutylcarbinol.

Ces réductions en plusieurs temps, de la benzylidèneacétone, de l'oxyde de mésityle, de la phorone, montrent toute la souplesse dont est susceptible la méthode au noir de platine.

Mais elles montrent aussi les réels avantages du mode opératoire que j'ai employé : la réduction étant produite par agitation du liquide dans une atmosphère limitée et définie d'hydrogène, dont on lit les variations de volume à chaque instant, on peut arrêter la réaction au moment convenable et saisir les produits intermédiaires. Au contraire, l'emploi d'un courant d'hydrogène, barbotant dans le liquide en présence de platine, conduirait sans doute au terme ultime de la réduction, mais ne permettrait en aucune façon d'isoler les corps intermédiaires, puisqu'on ne peut suivre la réaction.

CHAPITRE VIII

Réduction des cétones terpéniques.

L'étude des terpènes est rendue très pénible par de nombreuses isoméries, tant d'ordre chimique que stéréochimique, et par la facilité avec laquelle ces isomères se transforment les uns dans les autres, au cours des différentes réactions. En particulier, lorsqu'on fait des réductions en milieu alcalin, il arrive fréquemment que le pouvoir rotatoire se trouve très amoindri, parfois annulé; par suite, les mesures des rotations ne sont plus d'aucun secours.

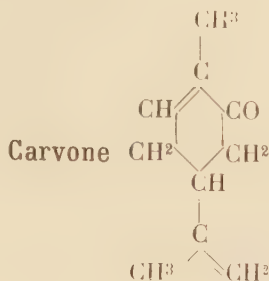
Il y a donc tout intérêt à s'efforcer d'éviter ces causes d'isomérisation, de racémisation.

A ce point de vue, la méthode au noir de platine se recommande tout particulièrement, puisque la réduction a lieu à froid et en milieu rigoureusement neutre; ce procédé, très doux, plus que tout autre présente des garanties de respecter les édifices moléculaires peu stables. J'ai montré le parti qu'on pouvait tirer de cette méthode en l'employant à l'étude des différentes essences de térébenthine et aussi des chlorhydrates et bromhydrates de pinène.

Ces recherches ont déjà été exposées très succinctement ailleurs⁽¹⁾; pour ne pas sortir du cadre de ce travail, je présenterai seulement ici les résultats que j'ai obtenus avec les

1. Vavon, *Comptes rendus*, 1909, t. CXLIX, p. 997; 1910, t. CL, pp. 1127 et t. CL, p. 1428.

cétones terpéniques : carvone, pulégone, menthone, benzyli-
dène-camphre.



La réduction de la carvone a été effectuée à l'aide de procédés variés : Leuckart⁽¹⁾, Lampe⁽²⁾, puis Wallach⁽³⁾, par le sodium et l'alcool, fixent 4 atomes d'hydrogène sur la carvone et la transforment en dihydrocarvéol $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$.

L'emploi du zinc en milieu alcalin ou acide permet à Wallach⁽⁴⁾ de préparer la dihydrocarvone $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$.

Harries⁽⁵⁾, par l'amalgame de sodium ou d'aluminium en milieu acide, obtient un produit de doublement de la molécule de formule $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^2$.

MM. Haller et Martine⁽⁶⁾, en hydrogénant la carvone en présence de nickel, obtiennent un mélange de dihydrocarvols.

Enfin, tout récemment Wallach⁽⁷⁾, à l'aide du palladium colloïdal, put fixer 4 atomes d'hydrogène sur la carvone et la transformer intégralement en tétrahydrocarvone.

La carvone, sans solvant ou diluée dans l'éther, peut, en présence de noir de platine, fixer 6 atomes d'hydrogène pour donner du carvomenthol.

La réduction se fait en trois temps : en arrêtant l'hydrogé-

1. Leuckart, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1887, t. XX, p. 114.

2. Lampe, *Inaugural Dissertation*, Göttingen, 1889.

3. Wallach, *Lieb. An. d. Ch.*, 1893, t. CCLXXV, p. 110.

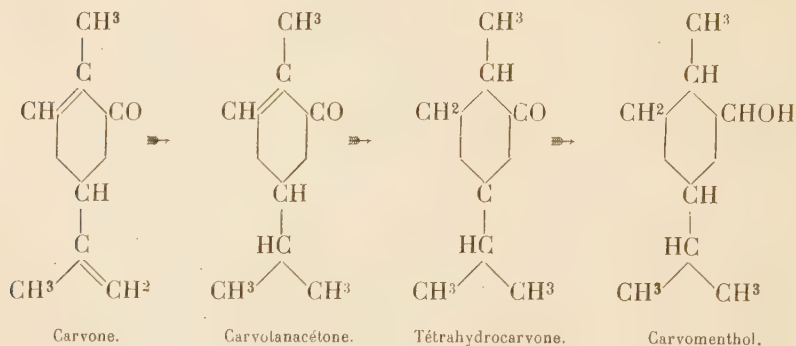
4. *Ibid.*, 1894, t. CCLXXIX, p. 379.

5. Harries, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1899, t. XXXII, p. 1323.

6. Haller et Martine, *Comptes rendus*, 1905, t. CXL, p. 1299.

7. Wallach, *Lieb. An. d. Ch.*, 1911, t. CCCXXI, p. 51.

nation au moment convenable, on peut préparer soit la carvotanacétone, soit la tétrahydrocarvone, soit enfin le carvomenthol,



La vitesse d'absorption du gaz reste sensiblement constante pendant les deux premiers tiers de l'opération, sans qu'aucune discontinuité marque le passage à la carvotanacétone; mais cette vitesse diminue ensuite considérablement, la réduction de la fonction cétone étant très lente, surtout dans le cas où l'on opère sans solvant.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération :

Carvone, 30 grammes; éther, 30 grammes; platine, 9 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
1 litre.	5 minutes.	5 minutes.
2 —	11 —	6 —
3 —	19 —	8 —
4 —	28 —	9 —
5 —	37 —	9 —
6 —	47 —	10 —
7 —	56 —	9 —

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
8 litres.	66 minutes.	10 minutes.
9 —	76 —	10 —
10 —	94 —	18 —
11 —	150 —	56 —
12 —	245 —	95 —
13 —	480 —	235 —
13,6	720 —	400 —

On voit que la vitesse prend rapidement une valeur à peu près constante et qu'elle conserve celle-ci jusqu'au moment où commence l'hydrogénation de la fonction cétone, hydrogénation qui est très lente.

La carvone et ses dérivés étant doués du pouvoir rotatoire, on peut se servir de cette particularité pour étudier la réduction d'une façon plus complète : la mesure du pouvoir rotatoire du liquide à chaque instant de l'expérience permet de suivre la réaction point par point et d'en mettre en évidence les différentes phases.

En effet, supposons que chaque molécule de carvone, en s'hydrogénant, fixe en une seule fois 6 atomes d'hydrogène pour donner le carvomenthol, on aura à chaque instant un mélange en proportions variables de carvone et de carvomenthol dont le pouvoir rotatoire sera donné par la règle de Biot $[\alpha] = (1 - p) [\alpha_1] + p [\alpha_2]$, $[\alpha]$ étant le pouvoir rotatoire du mélange, $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$ ceux de la carvone et du carvomenthol, p , le poids de carvomenthol contenu dans 1 gramme du mélange⁽¹⁾. La courbe représentant ce pouvoir rotatoire en fonction du volume d'hydrogène absorbé, ou ce

1. On sait que la règle de Biot n'est exacte qu'en première approximation ; c'est ainsi que, d'après cette règle, le pouvoir rotatoire d'un corps en solution devrait être indépendant de la nature du solvant, si celui-ci est inactif, et de la concentration. Or l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi, mais les variations sont en général faibles en valeur relative, et par suite ne sauraient fausser l'allure générale de la courbe qui seule importe ici,

qui revient au même, représentant $[\alpha]$ en fonction de p , sera donc la droite déterminée par les points figuratifs de chacun des deux composants.

Si, au contraire, dans cette réduction, toute la carvone se transforme, par exemple, d'abord en carvotanacétone, puis celle-ci en tétrahydrocarvone et, enfin, cette dernière en carvomenthol, l'opération se composera de trois réactions successives et à chacune d'elles correspondra, comme on vient de le voir, un segment de droite.

L'examen de la courbe obtenue expérimentalement permettra donc de savoir si la réduction s'est faite suivant le premier mode ou suivant le second, ou enfin si ces deux modes se sont superposés au cours de la réaction. (Cette étude sera d'autant plus facile que les segments de droites consécutifs présenteront des coefficients angulaires plus différents.)

Pour suivre la réduction, au lieu de déterminer le pouvoir rotatoire du mélange, je me suis contenté d'en mesurer la rotation, ce qui est beaucoup plus rapide; la variation de la rotation ne diffère, en effet, que très peu de celle du pouvoir rotatoire, les densités des divers corps (carvone, carvotanacétone, tétrahydrocarvone, carvomenthol), qui peuvent exister dans le mélange sont, en effet, très voisines; par suite, la densité du mélange est elle-même peu variable.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un arc à mercure et d'un polarimètre Laurent, dans lequel j'avais remplacé la lame demi-onde par un quartz de $\frac{1}{20}$ de millimètre d'épaisseur, dont une moitié était droite et l'autre gauche, dispositif qui peut servir indifféremment pour les diverses longueurs d'onde.

Les raies $\lambda = 578$ et $\lambda = 436$, les seules que j'aie employées, étaient isolées à l'aide d'une cuve à éosine pour la première et d'une cuve à eau céleste pour la seconde.

L'emploi de l'arc à mercure présente sur l'emploi de la lumière du sodium l'avantage de faire connaître la dispersion, ce qui est parfois d'une grande utilité dans l'étude des mélanges de corps actifs, ainsi que l'a montré M. Darmois

dans ses intéressants travaux sur les essences de térébenthine (1).

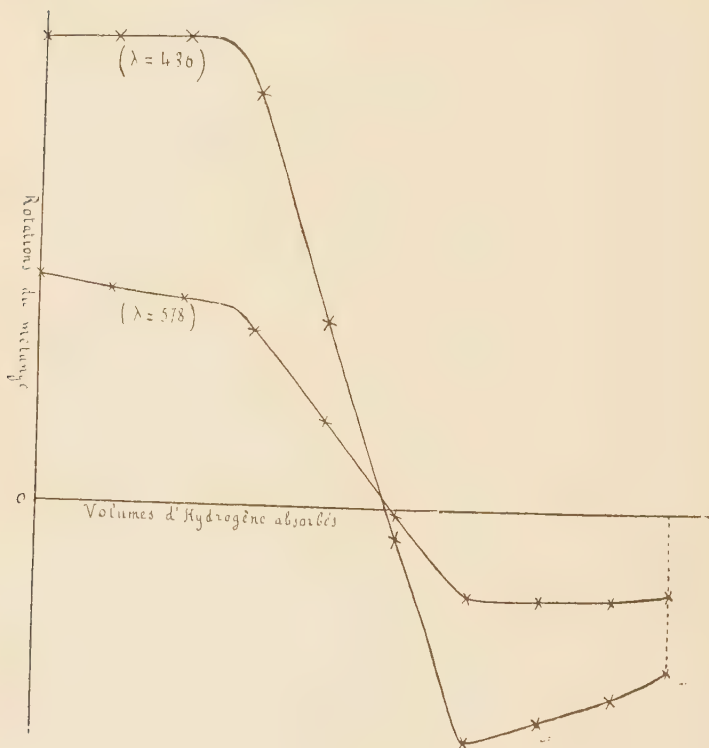
Voici les résultats obtenus dans une expérience effectuée sur la carvone seule, sans solvant :

Carvone, 60 grammes ; platine, 12 grammes.

Volume total de gaz absorbé.	Différences.	Temps pour absorber 3 litres.	Rotations sous 5 ^m .			
			α_{578}	Différences.	α_{436}	Différences.
0 ^l			+ 31° 2		+ 63° 7	
3 ^l	3 ^l	40 ^m	+ 29,4	+ 1,8	+ 63,7	0
6 ^l	3 ^l	34 ^m	+ 28,2	+ 1,2	+ 64	— 0,3
9 ^l	3 ^l	36 ^m	+ 24,1	+ 4,1	+ 56,7	+ 7,3
12 ^l	3 ^l	36 ^m	+ 11,5	+ 12,6	+ 25,5	+ 31,2
15 ^l	3 ^l	37 ^m	— 0,7	+ 12,2	— 4	+ 29,5
18 ^l	3 ^l	48 ^m	— 12,3	+ 11,6	— 32	+ 28
21 ^l	3 ^l	90 ^m	— 12,3	0	— 29	— 3
24 ^l	3 ^l	200 ^m	— 12,2	— 0,1	— 25,5	— 3,5
26 ^l 2	2 ^l 2		— 11,2	— 1	— 21,5	— 4

Après avoir effectué l'avant-dernière mesure, $\alpha_{578} = 12^{\circ}2$ et $\alpha_{436} = 25^{\circ}5$, j'ai ajouté un peu d'éther pour faciliter la fin de la réduction, de sorte que la dernière mesure a été faite sur le carvomenthol obtenu par distillation du liquide, ce qui explique la légère variation de la rotation en lumière jaune pendant cette dernière partie de l'expérience.

Si on représente sur un graphique les résultats précédents, en portant les volumes d'hydrogène absorbés en abscisses et les rotations en ordonnées, on a les courbes suivantes :



On voit, soit par le tableau, soit par le graphique, que la réduction se fait en trois phases. Dans la première, la rotation diminue légèrement pour le jaune, tandis qu'elle reste constante pour le bleu : la carvone s'est transformée en carvotanacétone. Dans la seconde phase, la rotation diminue rapidement pour les deux couleurs et, de droite, elle devient gauche. Enfin, pendant la dernière partie de l'expérience, la rotation du jaune est quasi-constante, tandis que celle du bleu décroît notablement : la tétrahydrocarvone à forte

dispersion a donné du carvomenthol à dispersion beaucoup plus faible ¹.

1. Tandis que l'étude polarimétrique de la réaction montre que celle-ci se compose de trois phases différentes, la vitesse d'absorption du gaz reste sensiblement constante pendant les deux premiers tiers de l'expérience. Cette constance dans la vitesse ne laisse en rien prévoir qu'à l'instant où se trouve fixée une molécule d'hydrogène, une réaction se termine pour faire place à une réaction nouvelle.

Il peut sembler curieux que la carvotanacétone, qui existe dès le début de la réaction, ne commence à s'hydrogéner que lorsque la carvone a disparu, alors que les vitesses de réduction de ces deux corps sont comparables.

On pourrait interpréter ces faits en admettant que la carvone réagit sur la tétrahydrocarvone susceptible de se former, pour donner de la carvotanacétone, d'après l'équation



Or, si l'on fait un mélange de carvone et de tétrahydrocarvone et qu'on le laisse au contact de noir de platine pendant plusieurs jours, on ne constate pas de changement sensible dans la rotation, c'est-à-dire aucune réaction.

Cette expérience ne milite pas en faveur de l'hypothèse précédente. Peut-être pourrait-on donner des faits l'interprétation suivante : les réductions en présence de noir de platine se font en deux temps :

1^o Le platine s'empare de l'hydrogène (qu'il se forme un hydrure ou non) avec une certaine vitesse *V* qui, en première approximation, ne dépend que de l'état du catalyseur;

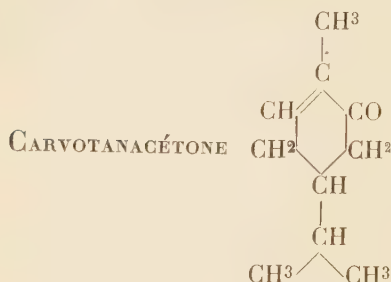
2^o Le corps mis en œuvre enlève l'hydrogène au platine avec une vitesse *U* (fonction de la concentration) différente pour chaque corps.

La vitesse mesurée est en quelque sorte la résultante de ces vitesses *V* et *U*, si, en particulier, nous supposons *U* beaucoup plus grand que *V*, la vitesse enregistrée sera sensiblement égale à *V*, c'est-à-dire une grandeur indépendante du corps réduit. Or, si les valeurs *U*₁ et *U*₂ de *U*, particulières à la carvone et à la carvotanacétone, sont telles que *U*₁ soit beaucoup plus grand que *U*₂, lui-même beaucoup plus grand que *V*, il en résultera : 1^o que pendant la fixation des quatre premiers atomes d'hydrogène, la vitesse d'absorption sera *V*, c'est-à-dire à peu près constante; 2^o que la carvotanacétone et la tétrahydrocarvone prendront naissance dès le début de l'expérience; mais la vitesse de formation de la carvotanacétone étant beaucoup plus grande que celle de la tétrahydrocarvone, cette dernière sera en quantité pratiquement négligeable, jusqu'à disparition à peu près complète de la carvone.

Pendant le dernier tiers de l'expérience, la vitesse diminue rapidement; c'est que la valeur de *U*, particulière à la tétrahydrocarvone, est faible et plus petite que *V*; la vitesse mesurée dépend donc surtout de *U*, qui décroît avec la concentration en tétrahydrocarvone.

Cette interprétation permettrait également d'expliquer pourquoi dans les réductions rapides (essence de térébenthine, limonène, etc.), on observe une vitesse d'absorption presque constante jusqu'à la fin et pourquoi la réaction se termine par un arrêt brusque : *U* est alors beaucoup plus grand que *V* et lui

Il est aisé, en arrêtant l'hydrogénation à l'instant convenable, d'obtenir à volonté l'un des trois corps précédents. J'examinerais successivement la préparation de ces trois corps.



La carvotanacétone active n'avait été obtenue jusqu'ici que par des procédés indirects : réduction du bromhydrate de carvone à l'aide du zinc effectuée par Harries (1), réduction du nitrophellandrène réalisée par Wallach (2).

La réaction précédente constitue une méthode de préparation simple et rapide, qui donne, avec un rendement quantitatif, la carvotanacétone déjà très pure de premier jet. On peut d'ailleurs la débarrasser des traces de carvone et de carvomenthol qu'elle contient, en passant par l'intermédiaire d'un de ses dérivés cristallisés, comme la semicarbazone.

La carvotanacétone ainsi préparée bout à 227°-228° sous la pression normale.

$$n_D^{18} = 1,4817,$$

$$d_4^{18} = 0,937,$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction moléculaire...} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 46,20. \\ \text{Calculé...} & 45,82. \end{array}$$

Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = + 59^{\circ}8.$$

$$[\alpha]_{436} = + 141^{\circ}.$$

reste supérieur, même pour de très faibles concentrations. La vitesse mesurée est alors V, c'est-à-dire une grandeur ne dépendant que du catalyseur et du solvant, et non de la concentration du corps à hydrogéner. Enfin, ceci serait en accord avec le fait que, dans ces réductions, la vitesse est à peu près proportionnelle à la quantité de platine mise en jeu.

1. Harries, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1901, t. XXXIV, p. 1929.

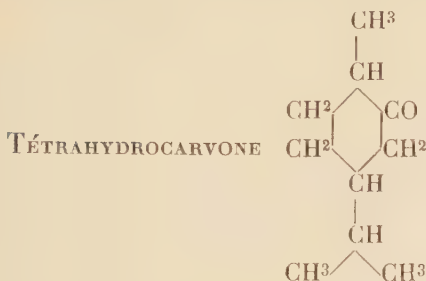
2. Wallach, *Lieb. An. d. Ch.*, 1894, t. CCLXXXI, p. 64.

La carvone point de départ avait comme pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_{578} = + 65^{\circ}6.$$

$$[\alpha]_{436} = + 134^{\circ}.$$

Pour identifier la carvotanacétone d'une façon plus complète, j'en ai fait l'oxime et la semicarbazone, qui fondent respectivement à 75° et 173° ; ce sont les points de fusion attribués à ces deux corps par Harries et Wallach (*loc. cit.*).



Si on arrête l'hydrogénation de la carvone au moment où l'on a fixé 4 atomes d'hydrogène par molécule de cétone, on obtient ainsi la tétrahydrocarvone gauche, liquide qui bout à 218° - 219°

$$n_D^{20} = 1,4555,$$

$$d_4^{20} = 0,905.$$

$$\text{Réfraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé...} & 46,25. \\ \text{Calculé...} & 46,22. \end{array} \right.$$

Pouvoir rotatoire :

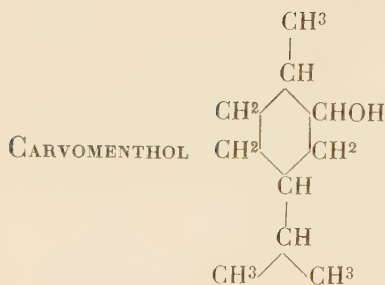
$$[\alpha]_{578} = - 27^{\circ}.$$

$$[\alpha]_{436} = - 70^{\circ}6.$$

Pour identifier la tétrahydrocarvone plus complètement, j'en ai fait l'oxime : elle fond à 100° , point de fusion indiqué par Wallach; elle a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = - 40^{\circ}5$ et $[\alpha]_{436} = - 82^{\circ}5$ (mesures faites dans l'éther à raison de 2 gr. de substance dans 12^{cc}).

Cette tétrahydrocarvone active a été obtenue tout récemment par Wallach⁽¹⁾, qui hydrogène la carvone en présence de palladium colloïdal. Dans ces conditions, il ne se forme que des traces de carvomenthol; le palladium ne réduit donc pas ici la fonction cétone comme le fait le platine.

1. Wallach, *Lieb. An. d. Ch.*, 1911, t. CCCXXXI, p. 51.



Le carvomenthol, étudié par divers auteurs, se trouve décrit sous des noms différents, suivant le mode de préparation : tétrahydrocarvotanacétone, tétrahydrocarvéol, carvanol, carvomenthol, carvacromenthol. Il a été obtenu par réduction de la carvone, de la carvotanacétone, de la dihydrocarvone, de la carvènone, du carvacrol.

Dans tous les cas, il a été préparé sous sa forme inactive, sauf cependant par Kondakow et Lutschinin (¹), qui, par l'hydrogénation de la carvènone, arrivèrent à un alcool de faible pouvoir rotatoire : ils obtinrent, à partir de la carvone gauche, un carvomenthol gauche de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -3^\circ 32'$ et, à partir de la carvone droite, un carvomenthol inactif.

L'hydrogénation de la carvone droite, en présence de noir de platine, conduit à un carvomenthol gauche. C'est un liquide épais bouillant à $217^\circ-218^\circ$.

$$n_D^{20} = 1,465, \quad d_4^{20} = 0,908.$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Réfraction moléculaire...} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé.....} \\ \text{Calculé.....} \end{array} \right. & \begin{array}{l} 47,49 \\ 47,55 \end{array}
 \end{array}$$

Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = -24^\circ 07', \quad [\alpha]_{436} = -47^\circ 04'.$$

Toutes les constantes précédentes, à part le pouvoir rotatoire, sont celles que les différents auteurs ont attribuées au carvomenthol.

1. Kondakow et Lutschinin, *J. f. Prakt. Ch.*, 1889, t. LX, p. 271.

A la carvone droite correspond donc un carvomenthol gauche dont le pouvoir rotatoire est beaucoup plus élevé que celui du carvomenthol obtenu par Kondakow et Lutschinin.

Analyse. — 0 gr. 2134 de substance ont donné 0 gr. 2500 d'eau et 0 gr. 5895 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O$.
H.....	13,01	12,82
C.....	76,48	76,92

J'ai préparé l'acétate et le benzoate de ce carvomenthol.

ACÉTATE DE CARVOMENTHYLE $CH^3 - CO^2 - C^{10}H^{10}$. — Il suffit, pour préparer cet acétate, de chauffer le carvomenthol avec un léger excès d'anhydride acétique, en maintenant la température au voisinage de 140° pendant une heure environ.

Le liquide, rectifié dans le vide, bout à $109^\circ - 111^\circ$ sous 15 mm. et $230^\circ - 231^\circ$ sous la pression normale.

C'est un liquide mobile, d'odeur agréable.

$$n_D^{20} = 1,4477, \quad d_4^{20} = 0,928.$$

<i>Réfraction moléculaire...</i>	} Trouvé..... 57,07

Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = -27^{\circ}6, \quad [\alpha]_{436} = -52^{\circ}4.$$

La saponification de cet éther par une solution titrée de potasse ne m'a pas permis de déterminer son poids moléculaire. La saponification est, en effet, très lente; de plus, elle s'accompagne de réactions secondaires qui font apparaître une coloration jaune gênant le virage, et faussent les résultats obtenus.

Analyse. — 0 gr. 2524 de substance ont donné 0 gr. 2536 d'eau et 0 gr. 6726 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{12}O_2$.
H.....	11,16	11,10
C.....	72,67	72,72

BENZOATE DE CARVOMENTHYLE $C^6H^5CO^2C^{10}H^{19}$. — Le carvo-menthol, chauffé vers 100° avec du chlorure de benzoyle, donne le benzoate correspondant qui, après avoir été lavé avec une solution alcaline et distillé dans le vide, se présente sous forme d'un liquide épais qui bout à 185° - 186° sous 15 mm.

$$n_D^{20} = 1,509, \quad d_4^{20} = 1,006.$$

$$\text{Refraction moléculaire...} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.....} & 77,19 \\ \text{Calculé.....} & 76,83 \end{array} \right.$$

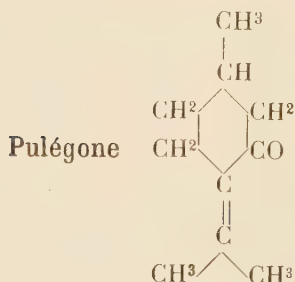
Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = -12^\circ 9, \quad [\alpha]_{436} = -22^\circ 8.$$

La saponification ne m'a pas donné de meilleurs résultats pour le benzoate que pour l'acétate.

Analyse. — 0 gr. 1955 de substance ont donné 0 gr. 1656 d'eau et 0 gr. 5638 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{24}O^2$.
H.	9,41	9,23
C.	78,64	78,46



La réduction de la pulégone a été effectuée par Beckmann et Pleissner ⁽¹⁾, qui firent agir le sodium sur cette cétone en solution dans l'éther et traitèrent par l'eau le produit ainsi formé. Ces auteurs obtinrent un mélange de menthols dans lequel ils ne purent caractériser que le menthol naturel.

1. Beckmann et Pleissner, *Lieb. An. d. Ch.*, 1891, t. CCLXII, p. 32.

MM. Haller et Martine ⁽¹⁾ effectuèrent l'hydrogénation de la pulégone à l'aide de nickel et étudièrent cette réduction d'une façon très complète : si la pulégone s'écoule avec une vitesse suffisamment rapide, on obtient un produit cétonique (menthone unique ou mélange de menthones) distillant à 94°-95° sous 16 mm. et dont la rotation sous 10 centimètres varie entre + 5° + 8° suivant les différents échantillons. MM. Haller et Martine, en diminuant beaucoup la vitesse d'écoulement de la pulégone, purent transformer celle-ci en un mélange de menthols, dans lequel ces savants caractérisèrent, outre le menthol naturel, un α pulégomenthol fondant à 84°-85° et un β pulégomenthol liquide dont le phtalate acide fond à 137°-138°.

Tout récemment, Skita et Ritter ⁽²⁾, à l'aide du palladium colloïdal, réduisirent la pulégone droite en pulégomenthone de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 11^\circ 7$; il ne se forme ainsi que des traces de pulégomenthol.

J'ai soumis la pulégone à l'hydrogénation en présence de noir de platine. Il était en effet intéressant de voir si ce catalyseur se comporterait comme le palladium de Skita et Ritter, ou si, au contraire, la réduction porterait non seulement sur la double liaison, mais aussi sur la fonction cétone, comme cela avait lieu pour la carvone.

La pulégone seule, sans solvant, ne s'hydrogène que péniblement. La réaction est facilitée par addition d'alcool ou d'acide acétique, mais la réduction présente une allure différente, suivant qu'on s'adresse à l'un ou l'autre de ces solvants.

Dans les deux cas, la réaction est très rapide pendant que s'absorbent les deux premiers atomes d'hydrogène ; mais tandis qu'elle continue à être rapide dans l'acide acétique jusqu'à la fin de l'opération, elle ne se termine au contraire que très lentement dans le cas de l'alcool.

1. Haller et Martine, *Comptes rendus*, 1905, t. CXL, p. 1299.

2. Skita et Ritter, *Ber. d. d. Ch. G.*, 1910, XLIII, p. 3393.

Ici encore se montre l'influence que le solvant peut avoir sur la vitesse et sur l'allure de la réaction.

Voici deux exemples qui mettent ce fait en relief.

Premier exemple :

Pulégone, 32 grammes; acide acétique, 64 grammes; platine, 10 grammes.

Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
1 litre.	3 minutes.	3 minutes.
2 —	6 —	3 —
3 —	9 —	3 —
4 —	12 —	3 —
5 —	16 —	4 —
6 —	21 —	5 —
7 —	27 —	6 —
8 —	35 —	8 —
9 —	49 —	14 —

Deuxième exemple :

Pulégone, 32 grammes; alcool, 64 grammes; platine, 10 grammes.

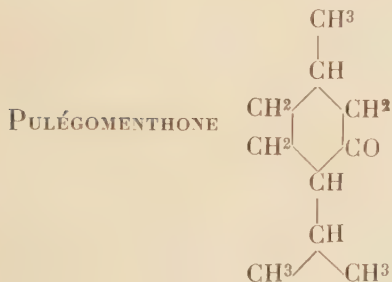
Volumes absorbés.	Temps.	Temps pour absorber 1 litre.
1 litre.	4 minutes.	4 minutes.
2 —	8 —	4 —
3 —	11,5 —	3,5 —
4 —	16 —	4,5 —
5 —	23 —	7 —
6 —	51 —	28 —
7 —	94 —	43 —
8 —	165 —	71 —
9,2 —	365 —	170 —

On voit sur ces deux exemples combien la seconde moitié de la réduction est plus lente dans l'alcool que dans l'acide acétique. Or, si on suit la réaction au polarimètre, on constate que dans l'acide acétique, tout comme dans l'alcool, la réduction se fait en deux phases; en effet, dans les deux solvants, la rotation augmente jusqu'à ce que deux atomes d'hydrogène soient fixés; à partir de ce moment, elle diminue jusqu'à la fin de l'opération.

Voici les valeurs trouvées au cours d'une opération effectuée dans l'alcool :

Volumes absorbés.	Rotations sous 5 centimètres.	
	α_{436}^{20}	α_{578}^{20}
0 litre	+ 3,0	+ 8,9
1,4	+ 3,5	+ 10,1
2,8	+ 4,3	+ 11,8
4,2	+ 4,8	+ 12,7
5,6	+ 3,5	+ 9
7	+ 2,1	+ 5,2
7,7	+ 1,3	+ 2,5

Ce tableau semble bien indiquer que la réduction se fait en deux temps, et, de fait, on peut dans cette expérience préparer à volonté soit la pulégomenthone, soit le pulégomenthol.



En arrêtant l'opération lorsque se trouvent fixés deux atomes d'hydrogène par molécule de pulégone, on a un liquide qui distille presque entièrement entre 90° et 92° sous 12 mm. Si, afin de le purifier et d'éliminer les traces de pulégone et de pulégomenthol qu'il peut contenir, on le traite, comme l'ont indiqué MM. Haller et Martine, par le permanganate à froid, une très faible quantité seulement de ce liquide se trouve décolorée; la pulégone a donc été presque complètement transformée en cétone saturée.

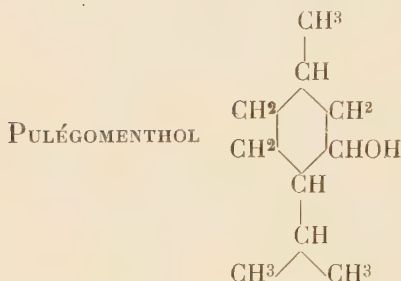
La cétone ainsi obtenue réagit sur l'hydroxylamine mais ne donne pas d'oxime cristallisée.

Il semble qu'on ait ici une pulégomenthone ou un mélange

de pulégomenthones analogue au produit obtenu par MM. Haller et Martine. Seul, le pouvoir rotatoire est différent et sensiblement plus élevé; la rotation sous 10 centimètres cubes est de $\alpha_{578} = +35^{\circ}6$ et $\alpha_{436} = +99^{\circ}6$. Je n'ai pas poursuivi plus avant l'étude de cette menthone.

Analyse. — 0,2472 de substance ont donné 0,2637 d'eau et 0,7043 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
H.	11,85	11,68
C.	77,70	77,92



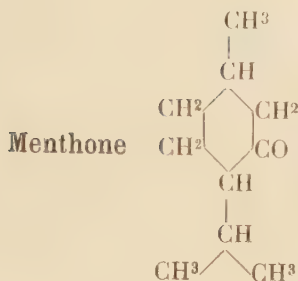
Par hydrogénation complète de la pulégone, on a un liquide épais qui distille en grande partie entre 96° et 99° sous 15 mm. Il est faiblement dextrogyre, la rotation sous 10 centimètres est de

$$\alpha_{578} = +6^{\circ}8. \quad \alpha_{436} = +13^{\circ}4.$$

Traité par l'anhydride phtalique, il se transforme en phtalate acide qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 137° – 138° . L'alcool ainsi préparé semble donc surtout constitué par le β pulégomenthol de MM. Haller et Martine.

Analyse. — 0,194 de substance ont donné 0,228 d'eau et 0,5485 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}O$.
H.	13,05	12,82
C.	77,10	76,92



Afin de bien établir que la réduction des cétones terpéniques à l'aide du noir de platine n'est pas subordonnée à l'existence de doubles liaisons dans la molécule, j'ai hydrogéné la menthone ordinaire, qui est une cétone terpénique saturée.

La réduction de la menthone a été étudiée par Beckmann ⁽¹⁾ qui, par l'action du sodium et de l'alcool obtint, à côté du menthol ordinaire, de l'isomenthol fondant à 78°-81°.

La menthone gauche, diluée dans l'éther ou l'alcool, absorbe l'hydrogène en présence de noir de platine et fixe deux atomes de ce gaz pour se transformer en un menthol C¹⁰H¹⁹OH faiblement dextrogyre.

La réaction est assez rapide : 30 grammes de menthone dans 40 grammes d'alcool ont fixé 4 lit. 5 d'hydrogène en une heure, la quantité de platine employé étant de 10 grammes.

Après avoir chassé le solvant, on a un liquide épais qui ne cristallise pas, même en le refroidissant en présence d'un germe de menthol naturel; il semble donc différent à la fois de ce dernier et aussi de l'isomenthol de Beckmann. Son phtalate acide fondant à 139°-140° le rapproche du β pulégomenthol de MM. Haller et Martine et aussi de l'alcool que j'ai obtenu dans la réduction de la pulégone.

Ce menthol bout à 98°-99° sous 15 mm.
Il a comme rotation sous 10^{cm} : $\alpha_{578} = + 5.02$ et $\alpha_{436} = + 12.06$.

Benzylidène-camphre $C^{10}H^{14}O \equiv CH - C^6H^5$

J'ai, par la méthode au noir de platine, hydrogéné le benzylidène-camphre actif obtenu suivant le mode de préparation qu'en a donné M. Haller⁽¹⁾ (action de l'aldéhyde benzoïque sur le camphre sodé).

M. Haller a montré que la réduction de ce corps peut conduire soit au benzylcamphre⁽¹⁾, soit au benzylbornéol⁽²⁾, suivant qu'on emploie comme agent de réduction l'alcool et l'amalgame de sodium ou l'alcool et le sodium pris en grand excès.

Le benzylidène-camphre, en présence de noir de platine, fixe huit atomes d'hydrogène et se transforme complètement en hexahydro-benzylcamphre, et ceci que l'on emploie comme solvant : l'éther, l'acétate d'éthyle ou l'acide acétique. Dans aucun cas je n'ai obtenu d'hexahydrobenzylbornéol⁽³⁾.

Comme, dans cette réduction, il se fixe quatre molécules d'hydrogène par molécule de benzylidène-camphre, il était intéressant de voir si la réaction se fait en plusieurs temps, comme pour la benzylidène-acétone, et en particulier si, en arrêtant l'opération après absorption de deux atomes d'hydrogène, on peut préparer le benzylcamphre.

L'étude de la réaction n'a pas confirmé ces prévisions; la mesure de la rotation, au cours de l'expérience, m'a conduit aux résultats suivants :

1. Haller, *Comptes rendus*, 1891, t. CXIII, p. 22.
2. Haller et Bauer, *ibid.*, 1906, t. CXLII, p. 677.
3. La fonction cétone du camphre se montre particulièrement stable vis-à-vis de ce procédé de réduction; c'est ainsi que de nombreux essais d'hydrogénation du camphre lui-même sont tous demeurés sans succès, quel que fût le solvant employé (éther, alcool, acétate d'éthyle, acide acétique, anhydride acétique, pinane, tétrahydrure de limonène, etc.).

Benzylidène-camphre, 32 grammes; acide acétique, 160 grammes.

Volumes absorbés.	Rotation sous 15 centimètres.	
	α_{578}	α_{436}
0 litre	+ 42,3	+ 100,2
1,5	+ 28,2	+ 67,1
3	+ 15	+ 35
4,5	+ 4,7	+ 10,7
6	+ 3,8	+ 8,7
7,5	+ 3,9	+ 9
9	+ 4,2	+ 10
10,5	+ 4,9	+ 11,3
11,2	+ 5,3	+ 12,4

On voit, d'après ce tableau, que la rotation diminue très rapidement pendant la fixation des trois premiers atomes d'hydrogène, tandis qu'ensuite les variations sont beaucoup plus faibles. Or, MM. Haller et Müller (1) ont établi que l'existence de la double liaison dans le benzylidène-camphre et les combinaisons analogues avait pour effet d'exalter le pouvoir rotatoire : c'est ainsi que pour le benzylidène-camphre $[\alpha]_D = +42,5^\circ$, tandis que pour le benzylcamphre $[\alpha]_D = +13,1^\circ$ et pour l'hexahydrobenzylcamphre $[\alpha]_D = +5,5^\circ$.

Il est donc vraisemblable que la rapide diminution de la rotation qui se produit au début de l'expérience est due à ce que la réduction se porte surtout sur la double liaison; mais le fait que cette phase de la réaction ne s'arrête pas au moment où se trouve fixée une molécule d'hydrogène semble indiquer que l'hydrogénation de la double liaison, pour être prépondérante, n'en est pas moins accompagnée d'une réduction simultanée du noyau benzénique. D'ailleurs, si on arrête l'opération au moment précis où se trouvent absorbés deux atomes d'hydrogène, on a un liquide non homogène qui distille de 180° à 185° sous 15 mm.; par refroidissement, il finit par abandonner de petits cristaux qui sont formés de benzylidène-camphre non réduit.

La méthode au noir de platine, dans les conditions où j'ai

1. Haller et Müller, *Comptes rendus*, 1899, t. CXXVIII, p. 1372.

opéré, ne permet donc pas d'arriver commodément au benzylcamphre; mais en revanche, par réduction complète, elle donne un liquide distillant à point fixe, 176° sous 12 mm., et qui n'est autre que l'hexahydrobenzylcamphre, corps déjà préparé par MM. Haller et March (¹), par réduction de l'hexahydrobenzylidène-camphre.

Ce liquide a comme constantes physiques :

$$n_D^{17} = 1,4985, \quad d_4^{17} = 0,977.$$

$$\text{Réfraction moléculaire,} \dots \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé.} \dots \dots 74,47 \\ \text{Calculé.} \dots \dots 74,23 \end{array} \right.$$

Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_{578} = + 59^{\circ}, \quad [\alpha]_{436} = + 138^{\circ}.$$

Analyse. — 0 gr. 2101 de substance ont donné 0 gr. 2143 d'eau et 0 gr. 6315 de gaz carbonique, d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ₁₇ H ₂₈ O.
H.	11,33	11,29
C.	81,97	82,25

1. Haller et March, *Comptes rendus*, 1909, t. CXI,II, p. 316.

APPENDICE

Au cours de ce travail, pour identifier ou caractériser les corps préparés, j'ai été amené à déterminer leurs constantes physiques, et en particulier à mesurer un grand nombre de densités et d'indices. D'une façon systématique, j'ai calculé la réfraction moléculaire; la concordance entre les valeurs calculées et observées est en général excellente, comme on peut le voir dans le tableau suivant.

Dans ce tableau figurent aussi les réfractions spécifiques, c'est-à-dire les expressions $\frac{n^2 - 2}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ et $\frac{Rm}{m}$. Les produits ont été classés par ordre de grandeur croissante de $\frac{Rm}{m}$. Si on se propose l'emploi de la réfraction comme moyen d'identifier les corps ou de les caractériser, les réfractions spécifiques semblent préférables aux réfractions moléculaires : en effet, la comparaison des valeurs de $\frac{Rm}{m}$ de deux substances différentes montre immédiatement si la réfraction peut servir à les différencier et avec quelle sensibilité elle peut le faire. Le rapprochement de leurs réfractions moléculaires est beaucoup moins expressif : ainsi l'alcool anisique et son benzoate ont comme réfractions moléculaires 38,84 et 68,12. Or, on peut échanger les constantes physiques de ces deux produits sans que cesse l'accord entre les valeurs $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ et Rm ; la réfraction moléculaire, quoique très différente pour ces deux corps, ne saurait cependant servir à les différencier. Ce fait n'apparaît pas à l'examen de la deuxième colonne; il est évident dans la quatrième.

	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d}$	R_m	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{R_m}{M}$
Acétate de pipéronyle *	48,16	47,98	0,248	0,247
Diacétate de l'alcool vanillique *	59,71	59,47	0,251	0,249
β Oxybutyrate d'éthyle.....	32,82	33,11	0,249	0,251
Acétate de l'alcool méthylvanillique *	54,71	54,68	0,260	0,260
Acétate de méthylsaligénine *	48,60	48,40	0,270	0,269
Acétate d'anisyle *	48,67	48,40	0,270	0,269
Alcool méthylvanillique *	45,74	45,13	0,272	0,269
2. 4. Dioxypentane.....	28,20	28,16	0,271	0,271
Benzoate de l'alcool méthylvanillique *	75,44	74,41	0,277	0,274
Alcool acétylvanillique *	50,33	49,92	0,280	0,277
Benzoate d'anisyle *	68,71	68,12	0,284	0,281
Méthylsaligénine.....	38,90	38,84	0,282	0,281
Cyclopentanol.....	24,57	24,54	0,286	0,285
Acétate de cyclohexylbutanol *	57,04	57,10	0,288	0,288
Acétate de carvomenthyle *	57,07	57,10	0,288	0,288
Alcool isopropylique.....	17,49	17,43	0,291	0,290
Acétate de phénylbutanol.....	55,92	55,90	0,291	0,291
Benzoate de cyclohexylbutanol *	77,16	76,83	0,297	0,296
Benzoate de carvomenthyle *	77,19	76,83	0,297	0,296
Méthyléthylcarbinol.....	22,09	22,03	0,299	0,298
Benzoate de phénylbutanol.....	75,86	75,65	0,299	0,298
Méthylisobutylcétone.....	30	29,90	0,300	0,299
Hexahydrobenzylcamphre.....	74,47	74,23	0,300	0,299
Tétrahydrocarvone.....	46,25	46,22	0,300	0,300
Alcool benzylique.....	32,37	32,55	0,300	0,301
Carvotanacétone.....	46,20	45,82	0,304	0,301
Diéthylcarbinol.....	26,66	26,64	0,302	0,302
Méthylpropylcarbinol.....	26,71	26,64	0,303	0,302
Méthylisopropylcarbinol.....	26,67	26,64	0,302	0,302
Phénylbutanone.....	44,91	45,03	0,303	0,304
Méthylphénylcarbinol.....	37,13	37,16	0,304	0,305
Cyclohexylbutanol *	47,81	47,55	0,306	0,305
Carvomenthol *	47,49	47,55	0,304	0,305
Méthylisobutylcarbinol.....	31,15	31,24	0,305	0,306
Alcool phénylpropylique.....	41,60	41,76	0,306	0,307
Diisobutylcétone.....	43,88	43,71	0,309	0,308
Dipropylcarbinol.....	35,90	35,84	0,309	0,308
Alcool heptylique.....	36,01	35,84	0,310	0,308
Phénylbutanol.....	46,21	46,37	0,308	0,309
Diisobutylcarbinol.....	45,31	45,05	0,315	0,313
2. 6. Diméthylcétanol 8.....	49,34	49,65	0,312	0,314
Ethylcyclohexane.....	36,92	36,82	0,330	0,329
2. 6. Diméthylcétane.....	48,39	48,13	0,341	0,339

REMARQUE. — Les corps marqués du signe * sont ceux qui n'avaient pas encore été préparés avant ce travail.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, j'ai présenté une méthode de réduction des aldéhydes et des cétones, méthode d'un emploi facile et peu laborieux, par laquelle on obtient les alcools avec des rendements souvent quantitatifs, en tout cas toujours excellents.

I. J'ai précisé l'emploi du catalyseur et montré que, grâce à une régénération aussi simple que rapide, on peut se servir d'un même échantillon de noir de platine pour un très grand nombre d'opérations successives, ce qui permet d'employer à chaque expérience tout le platine dont on dispose et, par suite, d'opérer sur de plus grandes quantités de substance.

II. Afin d'établir la généralité de la méthode, je l'ai appliquée à de nombreuses aldéhydes et cétones choisies dans les divers chapitres de la chimie organique; j'ai été amené à préparer un grand nombre d'alcools et de leurs dérivés, corps dont beaucoup n'avaient pas été décrits jusqu'ici. Plusieurs de ces corps nouveaux, particulièrement en série aromatique, se sont présentés sous forme de beaux cristaux, dont l'étude a permis à M. Duffour de signaler quelques propriétés intéressantes au point de vue cristallographique.

III. J'ai montré que les aldéhydes aromatiques sont très aisément réduites et transformées en alcools avec des rendements quantitatifs, ce qu'aucune méthode n'avait donné jusqu'à ce jour.

IV. En série grasse, l'hydrogénation des aldéhydes, quoique plus lente qu'en série aromatique, conduit encore à d'excellents rendements en alcools.

V. La réduction des cétones, tant grasses qu'aromatiques, se fait avec une vitesse comparable dans l'ensemble à celle que l'on constate pour les aldéhydes aliphatiques. Celle des cétones cycliques est plus rapide.

Bien que parfois l'hydrogénation dépasse le terme alcool secondaire et conduise jusqu'au carbure, on peut néanmoins, en se plaçant dans les conditions convenables, obtenir dans tous les cas l'alcool avec de bons rendements.

VI. J'ai montré toute la souplesse de la méthode au noir de platine en l'appliquant aux cétones éthyléniques : j'ai, en effet, établi sur plusieurs exemples que, sans modifier les conditions expérimentales, on pouvait parfois obtenir à volonté l'un quelconque des corps intermédiaires entre la cétone primitive et l'alcool saturé, produit de la réduction complète.

VII. Pour les cétones terpéniques, j'ai indiqué avec quelle facilité et quel intérêt on pouvait employer la mesure du pouvoir rotatoire pour analyser, suivre point par point l'hydrogénation de ces cétones. C'est qu'en effet, la méthode au noir de platine permet, à chaque instant de la réduction, de déterminer les différentes constantes physiques du mélange, et, de ce fait, peut-être se prêterait-elle mieux que toute autre à l'étude du mécanisme de la catalyse par les métaux réduits.

VIII. Enfin, j'ai signalé, au cours de ce travail, l'importance qu'a le solvant, non seulement sur la vitesse, mais parfois aussi sur l'orientation de la réaction. A côté de ce facteur, dont j'ai étudié l'influence, il en est d'autres, la pression et la température, qui sont demeurés constants dans toutes mes expériences. Or, il n'est pas douteux qu'en opérant sous des

pressions et à des températures variables, on n'arrivât à des résultats eux-mêmes variables.

De ce côté existe donc une possibilité d'étendre encore l'emploi de la méthode au noir de platine.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de chimie de l'École Normale supérieure, où j'ai trouvé les plus grandes facilités et la plus large liberté de travail. Qu'il me soit permis ici d'en remercier M. Lespieau, directeur du Laboratoire, et de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés et les encouragements affectueux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Qu'il me soit également permis de remercier M. Haller, professeur à la Faculté des sciences, membre de l'Institut, qui guida mes premières recherches en chimie, et auprès de qui j'ai trouvé l'accueil le plus bienveillant et les conseils les plus précieux.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Biréfringence magnétique et constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 avril 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

